Versuche zum Reaktionsverhalten von Bis(methylamino)methylboran, Bis(N-lithio-methylamino)methylboran und 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis-(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan gegenüber Übergangsmetall-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

RAINER LUTTER
aus Wuppertal

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

Versuche zum Reaktionsverhalten von Bis(methylamino)methylboran, Bis(N-lithio-methylamino)methylboran und 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis-(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan gegenüber Übergangsmetall-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

RAINER LUTTER
aus Wuppertal

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als

Dissertation angenommen am : 30.6.1979

Tag der mündlichen Prüfung : 11.7.1979

Berichterstatter : Prof. Dr. G. Schmid

Mitberichterstatter : Prof. Dr. G. Becker

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden von Juni 1974 bis Juli 1978 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. G. Schmid

durchgeführt. Ihm, meinem verehrten Lehrer, danke ich sehr herzlich für sein großes Interesse, die vielen hilfreichen Diskussionen und wertvollen Anregungen sowie die jederzeit gewährte großzügige Unterstützung.

Meinen Eltern

und meiner Frau

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0056

Inhaltsübersicht

		Seite
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1.	Analogie zwischen B-N- und C-C-Systemen	1
1.2.	Aminoboran-Übergangsmetall-π-Komplexe	3
1.3.	Aufgabenstellung	7
2.	Darstellung der Ergebnisse	12
2.1.	Versuche zur Darstellung von Bis(methylamino)-methylboran-Metall-Komplexen	12
2.1.1.	Umsetzungen von Bis(methylamino)methylboran mit Eisencarbonylverbindungen	12
2.1.1.1.	Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Dieisenenneacarbonyl	12
2.1.1.2.	Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Eisenpentacarbonyl bei 100 - 300°C	15
2.1.1.3.	Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Trieisendodekacarbonyl	15
2.1.2.	Umsetzungen von Bis(methylamino)methylboran mit Palladium(II)-Verbindungen	17
2.1.2.1.	Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit trans-Diacetonitril-palladiumdichlorid	17
2.1.2.2.	Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit trans-Diacetonitril-palladiumdichlorid in Toluol	18
2.1.2.3.	Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Trans-Diacetonitril-palladiumdichlorid bei -60°C	24
2.1.2.3.1.	Darstellung von Bis[bis(methylamino)methylboran]-palladiumdichlorid	24
2.1.2.3.2.	Spektroskopische Untersuchungen und Struktur	25
2.1.2.3.3.	Umsetzung von Bis[bis(methylamino)methylboran]-palladiumdichlorid mit Methylbordibromid	33

Seite

2.1.2.4. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Palladiumdichlorid 34

2.1.3. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Nickeldichlorid 36

2.2. Reaktionen von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran mit Dihalogen-Übergangsmetall-verbindungen 39

2.2.1. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran mit Phosphan-stabilisierten Nickeldihalogeniden 40

2.2.2. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)methyl-boran mit Dicyclopentadienyl-titandichlorid 43

2.2.3. Umsetzungen von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan-palladiumdichlorid 44

2.2.3.1. Umsetzungen von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan-palladiumdichlorid in Et_2O bei 0°C und 25°C bzw. in THF bei -10°C 45

2.2.3.2. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)-methylboran mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan-palladiumdichlorid im THF bei -70°C 45

2.2.3.2.1. Eigenschaften von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ 47

2.2.3.3. Versuche zum Reaktionsverhalten von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ 49

2.2.3.3.1. Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan 49

2.2.3.3.2. Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit Sauerstoff 50

2.2.3.3.3. Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit Wasserstoff 50

2.2.3.4. Versuche zur Reduktion von 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid 53

Seite

2.2.3.4.1. Umsetzung von 1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan-palladiumdichlorid mit Natrium-amalgam in Toluol 53

2.2.3.4.2. Umsetzung von Bis(diphenylphosphano)ethan -palladiumdichlorid mit Natriumamalgam und 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan 54

2.2.3.4.3. Umsetzung von 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan -palladiumdichlorid mit Natriumamalgam in THF / Et_2O 54

2.2.3.5. Zur Struktur von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ 55

2.3. Reaktionen von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan 56

2.3.1. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Dinatriumtetracarbonylferrat(II) 56

2.3.1.1. Darstellung von $[(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3]$ · n Dioxan 56

2.3.1.2. Spektroskopische Untersuchungen und Strukturvorschlag 58

2.3.2. Umsetzungen von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Dieisenenneacarbonyl 62

2.3.2.1. Reaktion in Diethylether 62

2.3.2.2. Reaktion in Pentan 66

2.3.3. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclo-diborazan mit Nickeltetracarbonyl 67

2.3.4. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Natrium/Blei-Legierung 68

Seite

2.3.5. Umsetzungen von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan in aromatischen Lösungsmitteln 68

2.3.6. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Titantetrachlorid in CCl_4 69

3. Beschreibung der Versuche 71

3.1. Allgemeine Arbeits- und Analysenmethoden 71

3.1.1. Apparative Hilfsmittel 71

3.1.2. Analysenmethoden 72

3.2. Ausgangsverbindungen 72

3.3. Versuchsbeschreibungen 80

Versuch 1: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ unter UV-Bestrahlung 80

Versuch 2: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe(CO)_5$ bei 100 - 300°C 82

Versuch 3: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe_3(CO)_{12}$ bei 200°C 82

Versuch 4: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe_3(CO)_{12}$ in Toluol bei 110°C 84

Versuch 5: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $(MeCN)_2PdCl_2$ 84

Versuch 6: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $(MeCN)_2PdCl_2$ in Toluol 85

Versuch 7: Darstellung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ 87

Versuch 8: Umsetzung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ mit $MeBBr_2$ 87

Versuch 9: Darstellung von $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ 88

Versuch 10: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $PdCl_2$ bei 200°C 91

Versuch 11: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $NiCl_2$ 91

Seite

Versuch 12: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit Cp_2Co bei 450°C 92

Versuch 13: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit Cp_2Co bei 110°C in Toluol 93

Versuch 14: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit Cp_2Co bei 160°C in Diglyme 94

Versuch 15: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)NiBr_2$ 95

Versuch 16: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(Ph_3P)_2NiCl_2$ 96

Versuch 17: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit Cp_2TiCl_2 98

Versuch 18: Umsetzung von $MeB(NHLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in Et_2O 99

Versuch 19: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in THF bei -10°C (2 : 1) 101

Versuch 20: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in THF bei -70°C (2 : 1) 103

Versuch 21: Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit TPE 106

Versuch 22: Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit O_2 107

Versuch 23: Darstellung von $(TPE)PdH_2$ 107

Versuch 24: Umsetzungen von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit CO_2 sowie O_2 / CO_2 108

Versuch 25: Reduktion von $(TPE)PdCl_2$ mit $NaHg_x$ in Toluol 109

Versuch 26: Reduktion von $(TPE)PdCl_2$ mit $NaHg_x$ und TPE 110

Versuch 27: Reduktion von $(TPE)PdCl_2$ mit $NaHg_x$ in THF, Et_2O, Petrolether 110

Versuch 28: Darstellung von $(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3$ 111

Versuch 29: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ in Et_2O 113

Versuch 30: Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Et_2O 114

Seite

Versuch 31: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ in Pentan 114

Versuch 32: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ in CH_2Cl_2 115

Versuch 33: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ in Pentan 116

Versuch 34: Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Pentan 118

Versuch 35: Reduktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Na/Pb-Legierung in Pentan 118

Versuch 36: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ ohne Lösungsmittel 120

Versuch 37: Reaktionen von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Toluol 120

Versuch 38: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Benzol / $[(COD)RhCl]_2$ 121

Versuch 39: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $TiCl_4$ in CCl_4 122

4. Zusammenfassung 123

5. Literaturverzeichnis 125

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ASIS	Aromatic solvent induced shifts
ber.	berechnet
br	breit
n-Bu	n-Butyl, n-C_4H_9
COD	1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
Cy	Cyclohexyl, C_6H_{11}
ESR	Elektronenspin-Resonanz
Et	Ethyl, C_2H_5
gef.	gefunden
Fp.	Schmelzpunkt
HV	Hochvakuum
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall
m	mittel
Me	Methyl, CH_3
mMol	Millimol
MS	Massenspektrum
NMR	Kernmagnetische Resonanz
Ph	Phenyl, C_6H_5
Polyöl	Poly(chlortrifluorethylen)-öl
R	beliebiger Rest
s	schwach
Sch	Schulter
sst	sehr stark
st	stark
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran, C_4H_8O
TMS	Tetramethylsilan
TPE	1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan, $C_{26}H_{24}P_2$
UV	Ultraviolett
X	Halogen

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Analogie zwischen B-N- und C-C-Systemen

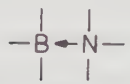
Seit den grundlegenden Arbeiten von E.Wiberg[1] zur Anwendung des Prinzips der Isosterie zwischen Bor-Stickstoff-und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen hat die von A. Stock und E. Pohland[2] mit der Darstellung des Borazins, des "anorganischen Benzols", begründete Bor-Stickstoff-Chemie einen ungeahnten Aufschwung erlebt.

Als Elemente mit direkter Nachbarstellung zum Kohlenstoff haben Bor und Stickstoff die gleiche Summe an Valenzelektronen, die gleiche Summe der Elektronegativitäten und der Atomradien (bei sp^3-Hybridisierung) wie zwei Kohlenstoffatome[3].

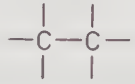
Element	Valenzelektronen	kovalenter Einfachbindungsradius (Å)	Elektronegativität
Bor	3	0,88	2,0
Kohlenstoff	4	0,77	2,5
Stickstoff	5	0,70	3,0

Tab.1: Atomdaten der Elemente Bor, Kohlenstoff und Stickstoff

So entsprechen formal den Aminboranen die Alkane, den Aminoboranen die Alkene und den Imidoboranen die Alkine.



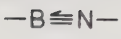
Amin-boran



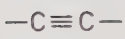
Alkan

Aminoboran

Alken

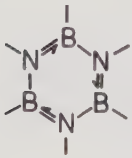


Imidoboran

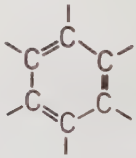


Alkin

Die Imidoborane sind als monomere Einheiten nahezu immer instabil und polymerisieren bzw. trimerisieren zu den wohlbekannten Borazinen, die in vielen physikalisch-chemischen Daten den Benzolderivaten gleichen.



Borazin



Benzol

Bei den Aminoboranen bildet sich formal zusätzlich zur σ-Bindung eine partielle Doppelbindung durch Überlappung des besetzten $2p_z$-Orbitals des Stickstoffs mit dem leeren $2p_z$-Orbital am sp^2-hybridisierten Bor aus, so daß eine aus Kraftkonstanten berechnete Bindungsordnung von 1,8 resultiert[4,5,6]. Die unterschiedliche Elektronegativität der Elemente*) (s. S.3 u.) bedingt eine Polarität der B-N-Bindung und hat damit chemisch einen gravierenden Einfluß auf das Reaktionsverhalten dieser Bindung,

im Gegensatz zur unpolaren C-C-Bindung mit ihrer symmetrischen Ladungsverteilung. So wird das Reaktionsverhalten der Aminoborane entscheidend von dem elektrophilen Charakter des B-Atoms und den nucleophilen Eigenschaften des N-Atoms geprägt[21].

1.2. Aminoboran-Übergangsmetall-π-Komplexe

Aus der großen Gruppe der Bor-, Borwasserstoff- und Carboran-Metallkomplexe kennt man die Aminoboran-Übergangsmetall-π-Komplexe erst seit relativ kurzer Zeit[9]. Mit der Fähigkeit, π-Komplexe zu bilden, wurde eine weitere, wichtige Analogie zu den C=C-Verbindungen nachgewiesen.

Im Gegensatz zu den Olefin-π-Komplexen, deren Zahl seit der Darstellung des Zeise-Salzes[10], $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, nahezu unüberschaubar geworden ist, blieb die Zahl der bekannten B-N-Komplexe bis heute sehr gering[11]. Den ersten Borazin-Komplex, das Hexamethylborazintricarbonylchrom, darzustellen, gelang H. Werner und R. Prinz[12] im Jahr 1967 durch Ligandenaustausch am Triacetonitriltricarbonylchrom unter vermindertem Druck, in Analogie zur Darstellung des Hexamethylbenzoltricarbonylchroms[13] (Gl.1).

$$(MeCN)_3Cr(CO)_3 + (\text{-BMe-NMe-})_3 \longrightarrow (\text{-BMe-NMe-})_3Cr(CO)_3 + 3\,MeCN \qquad (1)$$

---

*) MO-Rechnungen[6,7,8] ergeben bei der σ-Bindung die größere Elektronendichte am Stickstoff, beim π-System einen Elektronenfluß vom Stickstoff zum Bor und als Summe eine Ladungsübertragung von 0,28 Elektronen vom Bor zum Stickstoff.

Später wurden weitere Borazin-Metall-π-Komplexe u.a. auch durch photochemische Reaktion synthetisiert[14,15].

In diesen Komplexen, das zeigt die Röntgenstrukturanalyse von $(-BEt-NEt-)_3Cr(CO)_3$[16], ist der im freien Zustand ebene Sechsring deutlich gewellt, wobei die Ebene der N-Atome 0,07 Å näher am Zentralatom liegt als die der B-Atome.

Der erste π-Komplex eines Bor-Stickstoffsystems überhaupt wurde 1967 von H. Nöth und W. Regnet beschrieben[17]. Durch Umsetzung des Lithiumsalzes von Cyclo-1,3,4-triaza-2,5-diborin mit $FeCl_2$ erhielten sie als ferrocenanaloge Verbindung Bis(η-2,5-diphenyl-3,4-dimethyl-1,3,4-triaza-2,5-diborinyl)eisen(II).

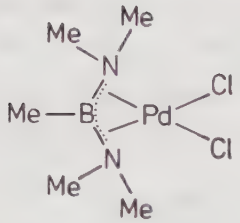
Die Addition einfacher, acyclischer Mono-, Di- und Triaminoborane an Übergangsmetalle gelang vor allem G. Schmid[18,19,20]. Durch Umsetzung von Tris(dimethylamino)boran mit Triacetonitriltricarbonylchrom bzw. -wolfram ließen sich die gelben, leicht sublimierbaren Aminoboran-Metallkomplexe isolieren[19] (Gl.2).

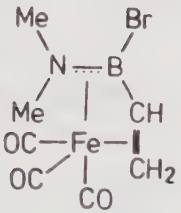
$$(MeCN)_3M(CO)_3 + B(NMe_2)_3 \longrightarrow [B(NMe_2)_3]M(CO)_3 + 3\,MeCN \qquad (2)$$

M = Cr,W

In den Verbindungen $[MeB(NMe_2)_2]Fe(CO)_3$, $[MeB(NMe_2)_2]PdCl_2$ und $[ClB(NMe_2)_2]PdCl_2$ verhält sich das Bis(dimethylamino)boran als zweizähniger, allylanaloger[40-42] Ligand, ähnlich wie auch das Dimethylaminovinyl-bromboran in $[CH_2=CH-B(Br)NMe_2]Fe(CO)_3$ als zweizähniger, butadienanaloger Ligand fungiert[18,20] (s. S.5 o.).

Bei der Umsetzung von Bis(dimethylamino)methylboran mit dem sehr reaktionsfreudigen Bis(η-allyl)nickel entsteht dagegen nicht das erwar-





tete Bis(dimethylamino)methylboran-η-allylnickel, sondern nach vorheriger Disproportionierung des Liganden in Tris(dimethylamino)boran und Dimethylaminodimethylboran, die sonst nur unter drastischeren Bedingungen verläuft[50], Bis(dimethylaminodimethylboran)-η-allylnickel (Gl.3),

$$Ni(\eta\text{-}C_3H_5)_2 + MeB(NMe_2)_2 \longrightarrow (\eta\text{-}C_3H_5)Ni(Me_2NBMe_2)_2 + B(NMe_2)_3 + \ldots \quad (3)$$

das auch in direkter Reaktion von $Ni(\eta\text{-}C_3H_5)_2$ mit $Me_2N\text{-}BMe_2$ darstellbar ist[18]. Hier fungiert das Aminoboran zweimal als einzähniger Ligand unter Verdrängung einer Allylgruppe.

Auch Diborylamine[22], N-Borylketimine[23] und 1,3,2-Diazaborole[24] sind inzwischen erfolgreich als Liganden in Übergangsmetall-π-Komplexen eingesetzt worden.

Die Bindungsverhältnisse in den Olefin- bzw. Aminoboran-Metallkomplexen sind schon mehrfach ausführlich dargestellt worden[25,26]. Im wesentlichen handelt es sich dabei um eine Wechselwirkung der π-Elektronen des Liganden mit geeigneten leeren Metall-Orbitalen und um eine π-Rückbindung aus besetzten Metall-Orbitalen in leere, antibindende Liganden-

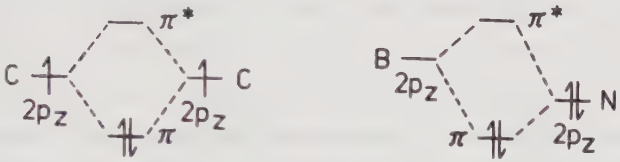
orbitale. Eine empfindliche Sonde für den Nachweis dieser Bindungsbeziehungen steht in der ^{11}B-NMR-Spektroskopie zur Verfügung, die Aussagen über die elektronischen Verhältnisse am Bor-Atom zuläßt. Durch die Komplexierung der B-N-Gruppe erhöht sich in den allermeisten Fällen die Elektronendichte am Bor-Atom im Verhältnis zum freien Liganden.

Verbindung	$\Delta\delta^{11}$B (ppm)	Lit.
$(Me_2NBMe_2)_2Ni(\eta\text{-}C_3H_5)$	12,1	(18)
$[MeB(NMe_2)_2]Fe(CO)_3$	13,5	(18)
$[MeB(NMe_2)_2]PdCl_2$	24,3	(20)
$[ClB(NMe_2)_2]PdCl_2$	15,0	(20)
$[B(NMe_2)_3]W(CO)_3$	6,1	(19)
$[CH_2 = CHB(Br)NMe_2]Fe(CO)_3$	7,4	(18)
$Fe(Ph_2B_2N_3Me_2)_2$	2,9	(17)
$(\text{-BMe-NMe-})_3Cr(CO)_3$	7,4	(27)
$(Ph_2C = NBEt_2)_2PdCl_2$	-15,2	(23)

Tab.2: ^{11}B-NMR-Daten einiger B-N-Komplexe im Vergleich zu den freien Aminoboranen ; [$\Delta\delta = \delta$(freier Ligand) - δ(Komplex)]

Durch die σ-Bindung des Liganden zum Metall geht dem Bor-Atom zwar Elektronendichte verloren, dieser Effekt wird aber überkompensiert durch den Rückfluß an Elektronendichte von dem Zentralatom zu dem Liganden, und zwar, dank seines höheren Elektronendefizits, hauptsächlich zum Bor-Atom. Bei dem Komplex $(Ph_2C = NBEt_2)_2PdCl_2$ [23] fehlt diese π-Rückbindung zum B-Atom; es liegt eine einfache σ-Donor-Bindung zwischen Stickstoff und Palladiumatom vor, wodurch Elektronendichte aus der B-N-Bindung anteil-

mäßig abgezogen wird und folglich der δ^{11}B-Wert deutlich tieffeldverschoben ist.



Olefin Aminoboran

Abb.1: Vereinfachtes MO-Schema der π-Bindung bei C=C- und B-N-Systemen

σ-Bindung π-Rückbindung Aminoboran-Metall-Komplex

Abb.2: Vereinfachte Darstellung der Bindung zwischen einem Übergangsmetall und einem Olefin bzw. einem Aminoboran

1.3. Aufgabenstellung

Diaminoalkylborane, $RB(NR'_2)_2$, sind lange bekannte und gut untersuchte Verbindungen[28]. Durch völlige Einebnung des $(C_2N)_2BC$-Gerüstes würde ideale sp^2-Hybridisierung an den B- und N-Atomen erreicht und damit die

größtmögliche π-Überlappung. Jedoch haben Berechnungen der Rotationsbarrieren selbst bei Monoaminoboranen nur einen Betrag von 10-15 kcal/Mol ergeben, der mit steigender Substitution noch kleiner wird, so daß bei Raumtemperatur die B-N-Bindungen bei Bis(dialkylamino)boranen schon verdrillt vorliegen können[3].

Vergleicht man z.B. die chemischen Verschiebungen der ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Signale in den Verbindungen Bis(dimethylamino)methylboran und Bis(methylamino)methylboran (Tab.3), so beobachtet man in der einfach methylierten Verbindung eine Hochfeldverschiebung aller 3 Signale, die mit einem induktiven Effekt durch die "Zweitsubstitutionsänderung"[29] nicht erklärt werden kann[30,31].

Verbindung	$\delta^{1}H$(B-Me) (ppm)	$\delta^{1}H$(N-Me) (ppm)	$\delta^{11}B$ (ppm)
$MeB(NMe_2)_2$	0,12	2,65	33,5
$MeB(NHMe)_2$	0,00	2,52	31,7
$B(NMe_2)_3$	---	2,50	27,3
$B(NHMe)_3$	---	2,79	24,6

Tab.3: Chemische Verschiebungen $\delta^{1}H$ und $\delta^{11}B$ (TMS bzw. $BF_3 \cdot OEt_2$ als Standard) in einfach und zweifach N-methylierten Aminoboranen

Nimmt man jedoch eine größere sterische Hinderung der beiden Me_2N-Gruppen im Verhältnis zu den beiden MeNH-Gruppen und eine dadurch bedingte stärkere Verdrillung der N-p_z-Orbitale gegenüber den B-p_z-Orbitalen an, die zu einer schlechteren pπ-pπ-Überlappung der Atomorbitale führt, erklärt sich der beobachtete Effekt zwanglos durch die unterschiedlichen sterischen Einflüsse der Substituenten[30,32]. Diese sterische Hinderung der

beiden Dimethylamino-Gruppen und die damit verbundene Verdrillung der B-N-Bindung resultiert auch aus den PE- und UV-Spektren[38,39].

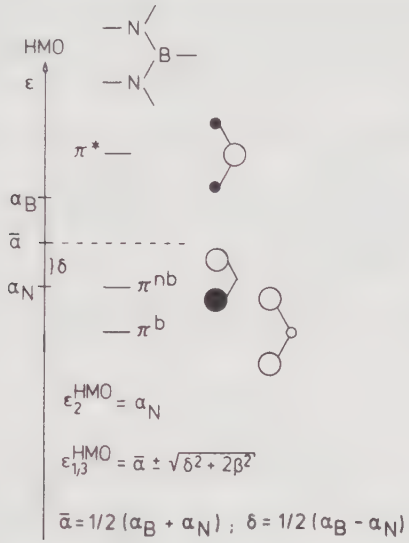


Abb.3: Qualitatives MO-Schema für das BN-π-System der Diaminoborane

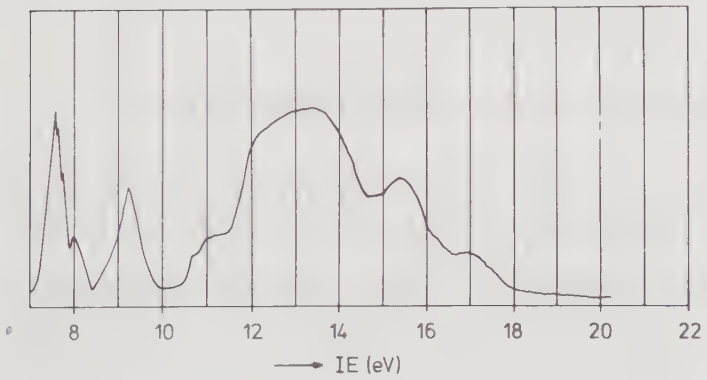


Abb.4: PE-Spektrum von $MeB(NMe_2)_2$; $\pi^{nb} = 7{,}63$ eV , $\pi^b = 9{,}15$ eV

Durch die nicht mehr ebene Geometrie des $(C_2N)_2BC$-Gerüstes verringert sich der Betrag der pπ-pπ-Überlappung (Resonanzintegral β_{BN}); als Folge davon wird das π^b-Orbital angehoben. Die zusätzlich eintretende leichte Umhybridisierung am N-Atom in Richtung auf mehr sp^3-Charakter bedingt erstens ein weiteres Anheben des bindenden π-Orbitals und zweitens durch den erhöhten s-Charakter des vorher reinen p_z-Orbitals ein Absinken des nichtbindenden π-Orbitals[38]. Aus diesen und den oben angeführten Gründen wird das Bis(methylamino)methylboran mit hoher Wahrscheinlichkeit in den Isomeren a und b vorliegen, was auch durch die IR- und ^{1}H-NMR-Spektren mit Schultern bei den Signalen für ν(NH) und δ^1H(N-Me) bestätigt wird.

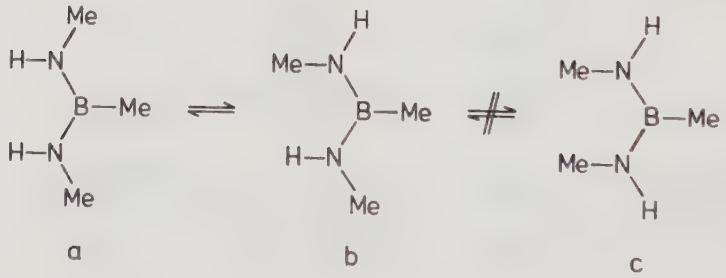
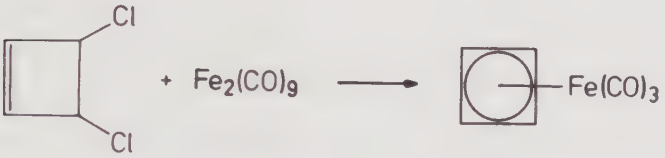


Abb.5: geometrische Isomere von Bis(methylamino)methylboran

Da das Bis(dimethylamino)methylboran erfolgreich als Ligand in Übergangsmetall-π-Komplexen eingesetzt worden war[18,20], bot sich nun die Untersuchung der Ligandeneigenschaften des Bis(methylamino)methylborans geradezu an. Darüberhinaus verfügt dieses Molekül über zwei acide Protonen, die sich metallieren lassen[32] und damit den Weg für interessante Reaktionen mit X_2ML_n-Verbindungen eröffnen.

Das zwischenzeitlich von A. Haas und M. Häberlein[33] dargestellte dimere Aminoboran $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ hat formale Ähnlichkeiten mit dem cis-3,4-Dichlorocyclobuten, das bekanntlich mit Dieisenenneacarbonyl in glatter Reaktion zu Cyclobutadientricarbonyleisen reagiert[34]:



(4)

So lag es nahe, die Reihe der Analogien zwischen dem B-N- und dem C-C-System auch in diesem Fall fortzusetzen und mit diesem Molekül die Möglichkeiten der Darstellung eines B-N-Vierring-Metall-π-Komplexes zu untersuchen, vor allem, da bisher alle Versuche, mit den wenigen bekannten, durch ihre raumerfüllenden Substituenten sterisch stark abgeschirmten 1,3,2,4-Diazadiboretanen π-Komplexe mit Übergangsmetallen darzustellen, nicht zum Erfolg geführt hatten[35-37].

2. Darstellung der Ergebnisse

2.1. Versuche zur Darstellung von Bis(methylamino)methylboran-Metall-Komplexen

Bis(dimethylamino)methylboran führt in Reaktionen nach den Gleichungen (4) und (5) zu den π-Komplexen Bis(dimethylamino)methylborantricarbonyleisen(0)[18] und Bis(dimethylamino)methylboran-palladiumdichlorid[20].

$$Fe_2(CO)_9 + MeB(NMe_2)_2 \longrightarrow [MeB(NMe_2)_2]Fe(CO)_3 + Fe(CO)_5 + CO \qquad (4)$$

$$(PhCN)_2PdCl_2 + MeB(NMe_2)_2 \longrightarrow [MeB(NMe_2)_2]PdCl_2 + 2\,PhCN \qquad (5)$$

2.1.1. Umsetzungen von Bis(methylamino)methylboran mit Eisencarbonylverbindungen

2.1.1.1. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Dieisenenneacarbonyl

Entsprechend der Umsetzung nach Gleichung (4) sollte auch Bis(methylamino)methylboran mit $Fe_2(CO)_9$ zu Bis(methylamino)methylborantricarbonyleisen(0) reagieren:

$$Fe_2(CO)_9 + MeB(NHMe)_2 \longrightarrow [MeB(NHMe)_2]Fe(CO)_3 + Fe(CO)_5 + CO \qquad (6)$$

Setzt man Bis(methylamino)methylboran mit überschüssigem Dieisenenneacarbonyl in Petrolether mit oder ohne UV-Bestrahlung um, so kann man nach Beendigung der Gasentwicklung durch Kohlenmonoxid und Methylamin aus der dunkelbraunen Lösung neben Spuren von Trimethylboroxin-methylamin, $(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$[63], das durch Hydrolyse von Bis(methylamino)-methylboran entsteht, nur überschüssiges $Fe_2(CO)_9$, $Fe(CO)_5$ und Hexamethylborazin (IR-Spektrum: Abb.6) isolieren. Die dunkelrote, eisen-

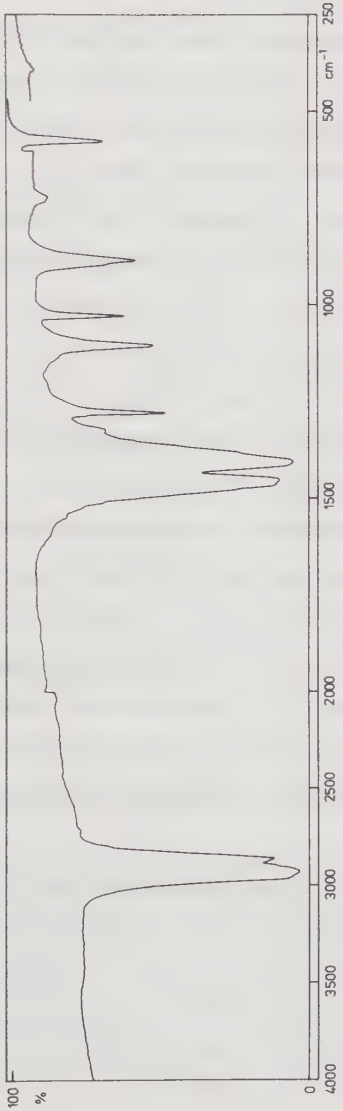


Abb.6: IR-Spektrum von $(\text{-BMe-NMe-})_3$[53], Nujolverreibung auf CsJ-Platten

haltige Mutterlauge enthält die tiefroten, polynuclearen Anionen $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$ und $[Fe_3H(CO)_{11}]^{2-}$ [46,48], die sich bekanntlich aus $Fe(CO)_5$ und Methylamin bilden können.

Auch mehrmalige Versuchswiederholungen ändern am Ergebnis nichts.

Die Bildung von Hexamethylborazin läßt vermuten, daß bei der Reaktion das instabile Imidoboran, MeB = NMe, auftritt, jedoch von $Fe(CO)_4$- oder anderen Carbonylbruchstücken nicht abgefangen wird.

Die Borazinbildung aus $MeB(NHMe)_2$ erfolgt normalerweise erst bei höheren Temperaturen unter Methylaminabspaltung und Trimerisierung des entstandenen instabilen MeB = NMe [32,49]:

$$3\ MeB(NHMe)_2 \xrightarrow{> 100^\circ C} [MeB = NMe]_3 + 3\ MeNH_2 \qquad (7)$$

Ähnlich wie die eingangs zitierte Spaltung von $MeB(NMe_2)_2$ in $Me_2B\text{-}NMe_2$ und $B(NMe_2)_3$ in Gegenwart von $Ni(\eta\text{-}C_3H_5)_2$ bzw. Ni-Metall mag in diesem Fall die Gegenwart von Eisencarbonylen die "kalte" Zersetzung des Aminoboranes bewirkt haben, so daß die erwartete Komplexierung des intakten $MeB(NHMe)_2$ unterbunden wird.

Bei Reaktionen des mit dem Imidoboran isoelektronischen Acetylens mit Eisencarbonylverbindungen können die intermediär entstehenden π-Komplexe des monomeren oder dimeren Acetylens nur dann isoliert werden, wenn als Substituenten große, raumerfüllende Gruppen wie Ph oder Me_3C vorhanden sind [52,52].

Auch das nach Gleichung (4) dargestellte Bis(dimethylamino)methylborantricarbonyleisen(0) zerfällt schon in Stickstoff-Atmosphäre innerhalb weniger Stunden [18].

2.1.1.2. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Eisenpentacarbonyl bei 100°C/300°C

Die Zerfallstendenz von $MeB(NHMe)_2$ in MeB = NMe und $MeNH_2$ soll in einer Reaktion genutzt werden, in der das instabile Imidoboran vor der Trimerierung zum Borazin durch Eisencarbonyl abgefangen wird.
Zu diesem Zweck wird ein Gasgemisch aus Bis(methylamino)methylboran und Eisenpentacarbonyl mit Hilfe eines Stickstoffstroms durch ein auf 300° bzw. 100°C aufgeheiztes Glasrohr geleitet, das mit einer auf -196°C gekühlten Falle verbunden ist. Schon bald nach Reaktionsbeginn bildet sich in dem Quarzrohr, das zur besseren Verwirbelung des Gasstromes mit Quarzgut beschickt ist, ein Eisenspiegel aus. Auch sehr schön glänzende, große Eisenkristalle können aus dem Quarzrohr isoliert werden. Die Temperatur wird schließlich bis auf 100°C reduziert und anschließend der Inhalt der Kühlfalle aufgearbeitet. Isoliert wird außer entstandenem Methylamin nur unumgesetztes Bis(methylamino)methylboran und Eisenpentacarbonyl. Aus dem Quarzrohr kann man außerdem lange, farblose Nadeln von Hexamethylborazin gewinnen.

2.1.1.3. Umsetzungen von Bis(methylamino)methylboran mit Trieisendodekacarbonyl bei 200°C / 0°C bzw. 110°C

Bis(methylamino)methylboran wird mit Hilfe eines Stickstoffstroms durch ein auf 200°C aufgeheitztes Quarzrohr in eine auf 0°C gekühlte Lösung von $Fe_3(CO)_{12}$ in Toluol geleitet. Während der Reaktion kann in dem austretenden Stickstoffstrom gebildetes Methylamin nachgewiesen werden.
Als weiteres Reaktionsprodukt isoliert man neben nahezu dem gesamten

unumgesetzten $Fe_3(CO)_{12}$ und Bis(methylamino)methylboran, das durch kontrollierte Hydrolyse in $(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$ umgewandelt und identifiziert wird, nur noch Hexamethylborazin in farblosen Kristallen und wenig Eisenpentacarbonyl.

Bei den Reaktionen von Eisencarbonylverbindungen mit Acetylenen erhält man bei Verwendung von $Fe_3(CO)_{12}$ die besten Resultate bei einer Reaktionstemperatur zwischen 60°C und 100°C[43].

Deshalb wird in einem neuen Versuch, nachdem die tiefgrüne Lösung von $Fe_3(CO)_{12}$ und Bis(methylamino)methylboran auch nach 30-stündigem Rühren bei Raumtemperatur nach Aussage des ^{11}B-NMR-Spektrums noch unverändert vorliegt, die Reaktion in siedendem Toluol weitergeführt. Dabei kann eine leichte Gasentwicklung beobachtet werden. Die von dem Kühler zurücktropfende Lösung ist gelb gefärbt. Als nach 9 Stunden heiß von schwarzem, pyroforem Eisenpulver abgefrittet wird, kann aus dem hellbraunen Filtrat ca. 85% des eingesetzten Bis(methylamino)methylborans unverändert wiedergewonnen werden. Als Reaktionsprodukte werden ferner Eisenpentacarbonyl und wenig Hexamethylborazin nachgewiesen.

Erstaunlich ist, daß trotz der hohen Temperatur von 110°C und der Zersetzung des $Fe_3(CO)_{12}$ die angeblich bei Temperaturen oberhalb von 100°C eintretende Methylaminabspaltung und Trimerisierung des gebildeten Imidoborans zum Hexamethylborazin[32] bei dieser Reaktion nur zu ca. 15% eintritt.

Als Ergebnis der Reaktionen von Bis(methylamino)methylboran mit Eisencarbonylverbindungen unter den beschriebenen Bedingungen bleibt festzuhalten, daß entweder die Reaktionspartner nicht miteinander reagieren oder das Bis(methylamino)methylboran unter Methylaminabspaltung in Hexa-

methylborazin überführt wird.*)

2.1.2. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Palladium(II)-Verbindungen

2.1.2.1. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit trans-Diacetonitril-palladiumdichlorid

Diacetonitril-palladiumdichlorid spaltet in Lösung seine beiden Nitril-liganden sehr leicht ab und sollte durch die entstandenen Koordinationslücken einen Angriff des Aminoborans ermöglichen. Für eine Konkurrenzreaktion, die in der Addition des freigesetzten Acetonitrils an das Aminoboran denkbar wäre, dürfte die Lewisacidität des letzteren nicht ausreichen. Die Möglichkeit einer 1,2-dipolaren Addition des Bis(methylamino)methylborans an die Dreifachbindung des komplexierten Acetonitrils, wie im Falle der Reaktion von $XB(NMe_2)_2$ mit $(PhCN)_2PdCl_2$ zu $PhC(X_2)N[B(NMe_2)_2]_2PdX$ (X = Br,I) beobachtet[20], müßte allerdings noch in Betracht gezogen werden. Im einfachsten Fall wäre demnach eine Reaktion nach Gleichung (8) zu erwarten:

$$(MeCN)_2PdCl_2 + MeB(NHMe)_2 \longrightarrow [MeB(NHMe)_2]PdCl_2 + 2\ MeCN \qquad (8)$$

Setzt man $(MeCN)_2PdCl_2$ mit Bis(methylamino)methylboran im Überschuß um, so ändert sich die Farbe innerhalb von 2 Stunden von gelbgrün nach hellgrau. Neben Hexamethylborazin und etwas Trimethylboroxin-methylamin kann als Hauptprodukt das bislang nur als kristallwasserhaltige Verbindung

*) Umsetzungsversuche von Kobaltocen[84] mit Bis(methylamino)methylboran führen in keinem Fall zu Reaktionen.

beschriebene[74] Tetrakis(methylamin)palladiumdichlorid, $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ (vergl. Kap. 2.1.2.4.), isoliert werden (Gl.9).

$$(MeCN)_2PdCl_2 + 4\ MeB(NHMe)_2 \longrightarrow [Pd(MeNH_2)_4]Cl_2 + 4/3\ (-BMe\text{-}NMe\text{-})_3 + 2\ MeCN \qquad (9)$$

Daneben fallen geringe Mengen von Bis(methylamin)palladiumdichlorid, $(MeNH_2)_2PdCl_2$,[54,55] an.

In dieser Reaktion erweist sich das intermediär gebildete Palladiumdichlorid offensichtlich als Katalysator zur Zersetzung des Aminoborans. Das entstandene Methylamin reagiert mit $PdCl_2$ zu dem planar-quadratischen Komplex $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$. Der homologe Platinkomplex, $[Pt(MeNH_2)_4]Cl_2$[56,57,71], ist lange bekannt,und auch beim Palladium sind Komplexe der Art $[PdL_4]Cl_2$ mit Aminen als Liganden dargestellt worden[58,74].

In der Annahme, daß sich trotz der Zersetzung von $MeB(NHMe)_2$ in Borazin und Methylamin zwischenzeitlich der gewünschte Aminoborankomplex $[MeB(NHMe)_2]PdCl_2$ gebildet hat, soll in den nachfolgend beschriebenen Umsetzungen versucht werden, durch Arbeiten in einem Lösungsmittel bzw. bei tieferen Temperaturen der katalytischen Zersetzung des Aminoborans durch $PdCl_2$ vorzubeugen.

2.1.2.2. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Diacetonitril-palladiumdichlorid in Toluol

Setzt man Diacetonitril-palladiumdichlorid mit überschüssigem Bis(methylamino)methylboran bei $0^{\circ}C$ in Toluol um, so beobachtet man eine Farbänderung der anfänglich dunkelbraunen Lösung nach beige. Nach 24 Stunden hat das eingesetzte $(MeCN)_2PdCl_2$ mit dem Aminoboran vollständig zu trans-Bis(methylamin)palladiumdichlorid abreagiert:

$$(MeCN)_2PdCl_2 + 2\ MeB(NHMe)_2 \xrightarrow[0^{\circ}C]{Toluol}$$

$$(MeNH_2)_2PdCl_2 + 2/3\ (-BMe\text{-}NMe\text{-})_3 + 2\ MeCN \qquad (10)$$

Trans-$(MeNH_2)_2PdCl_2$ (IR-Daten: s. Tab.4) kann in Form eines hellgelben Niederschlages isoliert werden, der nach Auswaschen mit Chloroform,

Lit.	gef.	Zuordnung
3272 (sst)	3280 (sst)	
3240 (sst)	3241 (sst)	ν(NH)
3172 (sst)	3160 (sst)	
3012 (s)	3004 (s)	
2996 (s)		ν(CH)
2948 (s)		
2896 (s)		
1594 (sst)	1599 (sst)	$\delta(NH_2)$
1460 (st)	1465 (st)	
1449 (st)	1492 (st)	δ(Me)
1412 (m)	1418 (m)	
1276 (m)	1250 (st)	$\omega(NH_2)$
1090 (sst)	1081 (sst)	$\tau(NH_2)$
1049 (s)	1041 (m)	ν(CN)
1000 (st)	1022 (st)	ρ(Me)
502 (m)*	508 (m)	ν(PdN)
341 (st)*	347 (st)	ν(PdCl)
291 (m)*	295 (m)	$\delta(PdN_2)$

Tab.4: Vergleich der IR-Daten von trans-$(MeNH_2)_2PdCl_2$ mit Literatur-Daten von trans-$(MeNH_2)_2PtCl_2$ [59] bzw. trans-$(MeNH_2)_2PdCl_2$* [58], Nujolverreibung auf CsJ-Platten

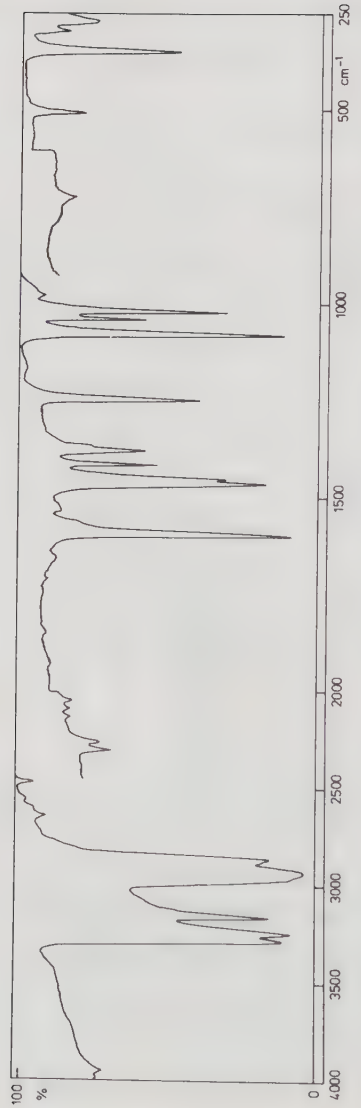


Abb.7a : IR-Spektrum von trans-$(MeNH_2)_2PdCl_2$, Nujolverreibung auf CsJ-Platten

Methylenchlorid und Petrolether aus Wasser umkristallisiert wird, wodurch geringe Mengen Tetrakis(methylamin)palladiumdichlorid abgetrennt werden. Aus dem blaßgelben Toluol-Filtrat läßt sich das entstandene Hexamethylborazin isolieren.

Als Nebenprodukt können aus den Waschlösungen geringe Mengen eines gelben Pulvers gewonnen werden, dessen analytische und spektroskopische Daten die Existenz eines Ketiminoborankomplexes der Formel $[Me_2C = NB(NHMe)_2]PdCl_2$ nahelegen. Ähnliche Reaktionen zwischen $(RCN)_2PdCl_2$ und Aminoboranen sind schon früher beobachtet worden[23,26] und verlaufen über eine Addition des Aminoborans an die C≡N-Dreifachbindung im Sinne von

Das Ketiminoboran kann gegenüber $PdCl_2$ als Ligand dienen:

$$(MeCN)_2PdCl_2 + MeB(NHMe)_2 \longrightarrow [Me_2C = NB(NHMe)_2]PdCl_2 + MeCN \qquad (11)$$

Ein Ketiminoborankomplex der Formel $(Ph_2C = NBEt_2)_2PdCl_2$ wurde schon früher von G. Schmid und L. Weber beschrieben[23].

In Tab.5 sind neben den ^{11}B-NMR-Signalen die wichtigsten IR-Frequenzen von $[Me_2C = NB(NHMe)_2]PdCl_2$ sowie einigen vergleichbaren Verbindungen zusammengestellt.

Das ^{11}B-NMR-Spektrum ist wegen fehlender Vergleichsmöglichkeit mit dem $\delta^{11}B$-Wert des freien Liganden schwierig zu diskutieren. Andererseits

Verbindung	$\delta^{11}B$/ppm	ν(C=N)/cm^{-1}	νcis-$PdCl_2$/cm^{-1}	Lit.
$[Me_2C=NB(NHMe)_2]PdCl_2$	32	1678	369; 325	--
$Ph_2C=NBEt_2$	36	1787	----	61
$[Ph_2C=NBEt_2]_2PdCl_2$	54	1600	345; 328	23
cis-$(MeNH_2)_2PdCl_2$	--	--	317; 308	58
(Bipyridyl)$PdCl_2$	--	--	354; 342	58

Tab.5: ^{11}B-NMR-(gegen $BF_3 \cdot OEt_2$) und IR-Daten von $[Me_2C=NB(NHMe)_2]PdCl_2$ und einigen vergleichbaren Verbindungen (IR: Nujolverreibung auf CsJ-Platten)

gibt es mit der Verbindung $(Ph_2C=NBEt_2)_2PdCl_2$ bereits ein Beispiel eines Ketiminoboran-Palladiumkomplexes[23], in dem das Iminoboran über die C=N-Gruppierung an das Metall gebunden ist. Dies führt, wie aus Tab.5 zu ersehen ist, zu einer Tieffeldverschiebung des ^{11}B-NMR-Signals von 36 ppm des freien Iminoborans nach 54 ppm. Da weder $Me_2C=NB(NHMe)_2$ noch Derivate $R_2C=NB(NR'_2)_2$ bekannt sind[60], kann die durch die Komplexierung von $Me_2C=NB(NHMe)_2$ eingetretene Verschiebung nur qualitativ geschätzt werden. $Me_2C=NB(NHMe)_2$ kann als Triaminoboran aufgefaßt werden, die in der überwiegenden Mehrzahl chemische Verschiebungen $\delta^{11}B$ zwischen 20 und 30 ppm aufweisen. Dies würde bedeuten, daß die Komplexierung im vorliegenden Fall kaum Einfluß auf die ^{11}B-Verschiebung hätte. Das wäre insofern verständlich, als bei Koordinierung der C=N-Gruppe im Sinne von Abb.7b die beiden B-gebundenen Aminogruppen die elektronische Absättigung des Boratomes aufrechterhalten würden.

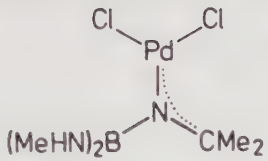


Abb.7b: Strukturvorschlag für $[Me_2C=NB(NHMe)_2]PdCl_2$

Im monomeren $Ph_2C=NBEt_2$ beobachtet man im IR-Spektrum eine gekoppelte asymmetrische BNC-Valenzschwingung bei 1787 cm^{-1}.[61] Im komplexierten Zustand verschiebt sich diese Bande nach 1600 cm^{-1}.[23] Ähnliche langwellige Verschiebungen der ν(C=N)-Schwingungen werden bei der Komplexierung von Ketiminosilanen an Palladium beobachtet[23,26]. Die Unkenntnis des IR-Spektrums des freien Iminoborans $Me_2C=NB(NHMe)_2$ läßt zwar auch hier keinen einwandfreien Rückschluß auf die ν(C=N)-Verschiebung durch die Komplexierung zu, doch deutet die relativ langwellige Lage bei 1678 cm^{-1} darauf hin, daß die C=N-Gruppierung an der Bindung zum Palladium im Sinne von Abb.7b beteiligt ist.
Die Lage der cis-$PdCl_2$-Schwingung findet sich im erwarteten Bereich, wie Vergleiche mit anderen cis-$PdCl_2$-Aminkomplexen zeigen (Tab.5).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Diacetonitril-palladiumdichlorid in Toluol als Lösungsmittel nicht wesentlich anders verläuft als ohne Lösungsmittel, nur daß sich der primär entstehende Tetrakis(methylamin)palladiumdichlorid-Komplex in Toluol unter Freisetzung von zwei Methylaminmolekülen in das beständigere trans-Bis(methylamin)palladiumdichlorid umwandelt.

2.1.2.3. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Diacetonitril-palladiumdichlorid bei -60°C

2.1.2.3.1. Darstellung von Bis[bis(methylamino)methylboran]-palladiumdichlorid

Kondensiert man bei -196°C auf $(MeCN)_2PdCl_2$ überschüssiges $MeB(NHMe)_2$, rührt anschließend das Gemisch 50 Stunden bei -60°C, so erhält man, nach Abziehen des überschüssigen Bis(methylamino)methylborans und des freigesetzten Acetonitrils bei -15°C im Vakuum, ein luft- und feuchtigkeitsempfindliches, aminartig riechendes,gelbes Pulver, das auf Grund von Elementaranalysen, ^1H-, ^{11}B-NMR-, IR- und Massenspektren als Bis-[bis(methylamino)methylboran]palladiumdichlorid identifiziert wird (Gl. 12). Es zersetzt sich unter Ausscheidung von schwarzem Palladium zwischen 190°C und 195°C.

$$(MeCN)_2PdCl_2 + 2\ MeB(NHMe)_2 \xrightarrow{-60^\circ C} [MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2 + 2\ MeCN \qquad (12)$$

In unpolaren Lösungsmitteln wie Petrolether, Methylcyclohexan, Benzol und Toluol ist der Komplex unlöslich, in Methylenchlorid, Chloroform und THF nur mäßig löslich, wobei er sich in Hexamethylborazin und Bis(methylamin)palladiumdichlorid zersetzt. Auch in Aceton, Methanol und Wasser ist er schwerlöslich.

Bei -25°C läßt sich $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ monatelang unzersetzt lagern. Für Molgewichtsbestimmungen reicht die Löslichkeit nicht aus.

2.1.2.3.2. Spektroskopische Untersuchungen und Struktur

Das ^{11}B-Kernresonanzspektrum wird in $CDCl_3$ aufgenommen. Die chemische Verschiebung beträgt $\delta^{11}B = 32,2 \pm 0,5$ ppm ($BF_3 \cdot OEt_2$ als interner Standard) und ist damit nur unwesentlich anders als im freien Liganden ($\delta^{11}B = 31,7$ ppm). Somit liegt der Verdacht nahe, daß es sich um das Signal von in Lösung abdissoziiertem Liganden handelt: (Gl.13)

$$[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2 \longrightarrow [MeB(NHMe)_2]PdCl_2 + MeB(NHMe)_2 \qquad (13)$$

Das ^1H-NMR-Spektrum, aufgenommen bei -17°C und bei Raumtemperatur in einer $CDCl_3$-Lösung, die sofort vermessen wurde, zeigt die Signale für die B-Me- und die N-Me-Gruppen an derselben Stelle wie beim freien Aminoboran (die N-H-Resonanzsignale liegen unter denen der N-Me-Gruppen).

	$\delta^{11}B$/ppm	δ^1H/ppm	
		B-Me	N-Me/NH
gef.	32,2	0,10 (3)	2,52 (8)
$MeB(NHMe)_2$	31,7	0,10 (3)	2,55 (8)

Tab.6: ^{11}B- und ^1H-NMR-Daten einer $CDCl_3$-Lösung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ sowie von $MeB(NHMe)_2$[31] (gegen internes $BF_3 \cdot OEt_2$ bzw. internes $CDCl_3 = 7,23$ ppm)

Nimmt man nach einigen Stunden erneut ein ^1H-NMR-Spektrum der Lösung des Aminoboran-Komplexes in $CDCl_3$ auf, so stellt man das Erscheinen von zwei weiteren scharfen Banden bei $\delta^1H = 0,45$ ppm und $\delta^1H = 2,88$ ppm fest, die eindeutig dem nach Gleichung 14 als Zersetzungsprodukt gebildetem Hexamethylborazin zuzuordnen sind (Tab.7).

(-BMe-NMe-)$_3$	B-Me		N-Me	
	gef.	Lit.	gef.	Lit.
δ^1H/ppm	0,46	0,45	2,88	2,86

Tab.7: gefundene ^{1}H-NMR-Daten von (-BMe-NMe-)$_3$ im Vergleich zu Literaturwerten[31] (als Lösung in $CDCl_3$ gegen TMS)

$$[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2 \xrightarrow{\text{Lösungsmittel}} \text{trans-}(MeNH_2)_2PdCl_2 + 2/3\ (\text{-BMe-NMe-})_3 \qquad (14)$$

Das Massenspektrum des Aminoboran-Komplexes, aufgenommen bei 130°C und 70 eV, bestätigt die kernresonanzspektroskopischen Befunde. Auch hier werden neben Chlor nur das Molekülion des Liganden bei m/e = 86,85 und

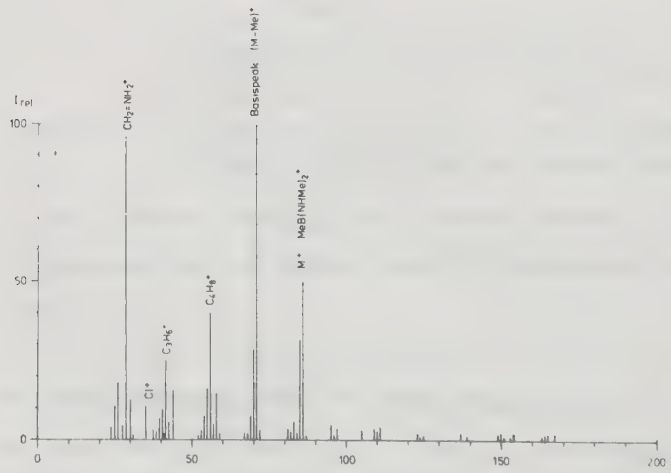


Abb.8: Massenspektrum von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ (130°C, 70 eV)

seine Abbau- bzw. Rekombinationsprodukte (z.B. $(-BMe-NMe-)_3$, m/e = 165/164) gefunden, die in Tabelle 8 zusammengestellt sind.

m/e	$I_{rel.}$ (%)	Zuordnung
86	49,7	$MeB(NHMe)_2^+$ (M^+)
85	16,5	
71	100,0	$[M - Me]^+$
70	28,7	
58	14,8	$MeCH_2CH = NH_2^+$
56	40,1	$C_4H_8^+$
55	16,1	$C_4H_7^+$
44	15,5	$MeCH = NH_2^+$
42	25,1	$C_3H_6^+$
37	3,2	Cl^+
35	10,8	
30	12,7	$CH_2 = NH_2^+$
29	95,9	$CH_2 = NH^+$
26	18,0	$CH_2 = BH^+$
25	10,8	?

Tab.8: Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ (nur m/e mit $I_{rel} > 10\%$; 130°C, 70 eV)

Das Molekülion und das um eine Methylgruppe ärmere Abbauprodukt als Basispeak bei m/e = 71,70 sind in guter Übereinstimmung mit dem Isotopenverhältnis des natürlich vorkommenden Bors (^{10}B: ^{11}B = 19,78: 80,22%). Das weitere Fragmentierungsschema ist typisch für primäre Amine[64] (m/e = 30,44,58,...) und Rekombinationen des Methylradikals.

In den Massenspektren, die bei Temperaturen zwischen 180 und 200°C aufgenommen werden, finden sich als Folgeprodukte der thermolytischen Zer-

setzung des Aminoboran-Komplexes die Molekülpeaks von $(MeNH_2)_2PdCl_2$ bei m/e = 242 (2,1%), 240 (3,3%), 238 (2,7%) 237 (1,8%), 236 (<1%) (entsprechend dem Isotopenmuster für $PdCl_2$-Verbindungen) und von Hexamethylborazin bei m/e = 165/164 einschließlich ihrer Abbauprodukte.

Im IR-Spektrum von Bis[bis(methylamino)methylboran]palladiumdichlorid (Abb.10) tritt die im freien Liganden bei 1500 cm^{-1} als stärkste und breiteste Bande des Spektrums erscheinende gekoppelte ν(NBN)-Schwingung (Abb.9) als aufgespaltenes Signal bei 1464 cm^{-1} und 1471 cm^{-1} auf. Sie ist damit um 30 - 35 cm^{-1} langwellig verschoben, wie es für koordinierte Aminoborane zu erwarten ist (Tab.9).

Verbindung	ν(BN)/cm^{-1}	$\Delta\nu$(BN)/cm^{-1}	Lit.
$MeB(NHMe)_2$	1500	29/36	-
$[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$	1464/1471		gef.
$MeB(NMe_2)_2$	1502	52	(28)
$[MeB(NMe_2)_2]PdCl_2$	1450		(62)
$[MeB(NMe_2)_2]Fe(CO)_3$	1465	40	(18)
$ClB(NMe_2)_2$	1520	65	(62)
$[ClB(NMe_2)_2]PdCl_2$	1450		(62)

Tab.9: Vergleich der IR-Daten der ν(BN)-Schwingung von freien und komplexgebundenen Diaminoboranen

Im ν(NH)-Bereich finden sich drei sehr starke Banden bei 3268, 3241 und 3206 cm^{-1}, die das Vorliegen von geometrischen Isomeren nahelegen (Vergleich mit Literaturdaten siehe Tabelle 10). Die ν(NH)-Schwingungen sind

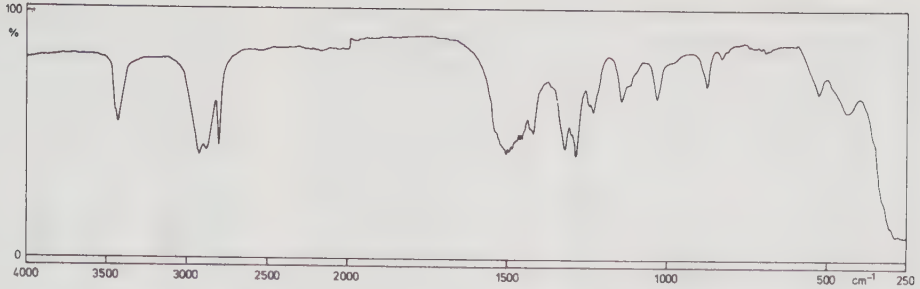


Abb.9: IR-Spektrum von $MeB(NHMe)_2$, Flüssigkeitsfilm zwischen KBr-Platten

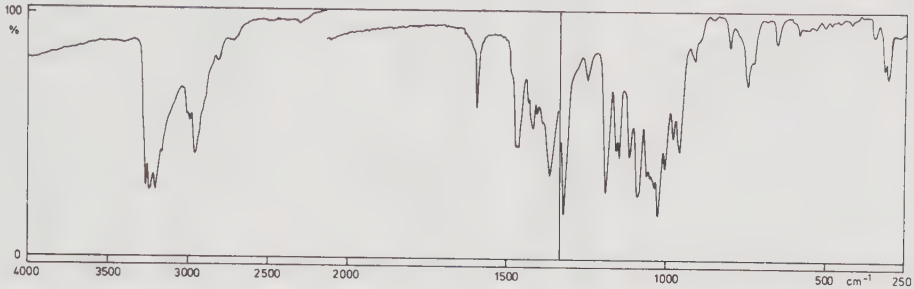


Abb.10: IR-Spektrum von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ als Verreibung in Polyöl/Nujol auf CsJ-Platten

gegenüber denen des freien Liganden (3450, 3434 cm^{-1}) um ca. 200 cm^{-1} langwellig verschoben, was in guter Übereinstimmung mit einer N-Pd-Wechselwirkung steht: für eine Vielzahl von primären und sekundären Aminen in Komplexen des Typs trans-$[PtCl_2(Amin)L]$ haben Chatt et al.[65,66] langwellige Verschiebungen von 100 - 150 cm^{-1} gefunden.

Verbindung	ν_{as}(N-H)/cm^{-1}	ν_s(N-H)/cm^{-1}	Lit.
$(Ph_2C=NH)_2W(CO)_4$	3292	3278	(26)
$(Ph_2C=NH)_2Mo(CO)_4$	3291	3280	(26)
$[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$	3268 3241	3206	gef.

Tab.10: IR-Daten einiger Komplexe mit ν(NH)-Schwingungen im Vergleich zu $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$

Die beiden Schultern bei 3282 und 3162 cm^{-1} sowie die schwache Bande bei 342 cm^{-1} für ν(PdCl) stammen von der Verbindung trans-$[(MeNH_2)_2PdCl_2]$, die in geringem Umfang bei der Darstellung des Aminoboran-Komplexes immer mit anfällt und nicht ohne Zerstörung des Komplexes abgetrennt werden kann.

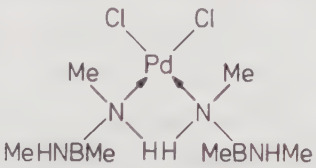
Der Bereich für ν(PdN)-Schwingungen zwischen 400 und 600 cm^{-1} ist durch mehrere sehr schwache Banden geprägt, die eine exakte Zuordnung nicht erlauben.

Interessant für die Strukturaufklärung des Bis[bis(methylamino)methylboran]palladiumdichlorids ist der Bereich zwischen 287 und 360 cm^{-1} [58], in dem zwei mittlere bis schwache Absorptionsbanden bei 316 cm^{-1} und 305 cm^{-1} erscheinen. In diesem Bereich werden üblicherweise die ν(PdCl)-

Verbindung	$\nu(cis\text{-}PdCl_2)/cm^{-1}$
Ethylendiamin-palladiumdichlorid	307 (st), 296 (st)
Bis(ethylamin)palladiumdichlorid	317 (sst), 296 (sst)
N,N,-Tetraphenylethylendiamin-palladiumdichlorid	317 (st), 306 (sst)
cis-Bis(methylamin)palladiumdichlorid	317 (st), 308 (st)
cis-Diammin-palladiumdichlorid	327 (st), 306 (st)
8-Aminochinolin-palladiumdichlorid	340 (st), 333 (st)
cis-Dipyridin-palladiumdichlorid	342 (st), 333 (st)
Bipyridyl-palladiumdichlorid	354 (st), 342 (st)

Tab.11: IR-Daten der $\nu(cis\text{-}PdCl_2)$-Schwingungen einiger $cis\text{-}L_2PdCl_2$-Komplexe[58)]

Schwingungen in $cis\text{-}PdCl_2$-Komplexen beobachtet (vergl. Tab.11). Bei der Annahme zweizähnigen Verhaltens von $MeB(NHMe)_2$ im $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ ist eine cis-Anordnung der beiden Chloratome nicht möglich. Lediglich die unwahrscheinliche Einfachkoordination über je eine der beiden Aminogruppen würde dieser Interpretation des IR-Spektrums genügen:



Die relativ geringe Intensität der Banden bei 316 und 305 cm^{-1} steht außerdem im Widerspruch zu den an anderen Komplexen beobachteten Intensitäten der $\nu(cis\text{-}PdCl_2)$-Schwingungen. Aus diesen Gründen erscheint es vernünftiger, die beobachteten Banden PdN_2-Schwingungen[45,67,68)] zuzuordnen, wie sie sich bei einer Struktur nach Abb.11 ergeben würden. Im $trans\text{-}(C_5H_5N)_2PdCl_2$ wird die $\nu(PdN)$-Schwingung bei 305 cm^{-1} beobach-

tet[67], und bei vielen anderen Amin-Palladium-Komplexen erscheinen in diesem Bereich die δ(NPdN)-Schwingungen[45,67,68].

Eine eindeutige Zuordnung dieser beiden gefundenen Banden des Bis-[bis(methylamino)methylboran]palladiumdichlorids muß für den Augenblick offenbleiben. Ihre endgültige Identifizierung könnte die Untersuchung des entsprechenden Bromderivates erbringen (vergl. Kap. 2.1.2.3.3.).

Die restlichen Banden des IR-Spektrums werden von Schwingungen der CH-, B-Me-und N-Me-Gruppen geprägt.

Leitfähigkeitsmessungen, die Aufschluß über die Anzahl der ionisch gebundenen Cl-Atome hätten bringen können, sind wegen der Schwerlöslichkeit und der Zersetzung des Aminoborankomplexes in Lösung nicht möglich, jedoch kann in einer frisch bereiteten wässrigen Lösung vor der rasch eintretenden Zersetzung (Gasentwicklung) Cl^- nachgewiesen werden.

Trägt man den diskutierten Befunden sowie der von d^8-Systemen bevorzugten planar-quadratischen Ligandenanordnung Rechnung, resultiert ein Strukturvorschlag, wie er in Abb.11 wiedergegeben ist.

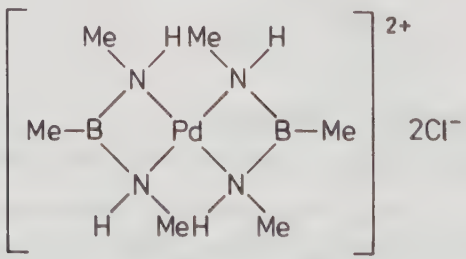


Abb.11: Strukturvorschlag für $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$

2.1.2.3.3. Umsetzung von Bis[bis(methylamino)methylboran]-palladiumdichlorid mit Methylbordibromid

Mit der Umsetzung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ mit $MeBBr_2$ sollen zwei Ziele verfolgt werden. 1. Es ist bekannt, daß $[PdCl_2L_2]$-Komplexe mit Halogenboranen, R_2BX (X = Br, J), unter vollständigem Halogenaustausch reagieren[26]. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, wie oben erläutert, die Banden im IR-Spektrum des Aminoboran-Komplexes bei 316/305 cm^{-1} eindeutig zuzuordnen und die vorgeschlagene Struktur weiter zu untermauern.
2. Es soll untersucht werden, ob die aciden NH-Protonen des Komplexes mit $MeBX_2$ unter HX-Elemenierung reagieren:

$$[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2 + MeBBr_2 \longrightarrow [(-BMe-NMe-)_2]PdBr_2 + 2\ HCl + MeB(NHMe)_2 \qquad (15)$$

Setzt man $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ als Aufschlämmung bei -60°C in Ether mit $MeBBr_2$ um, so kann man nach 60 Stunden bei -20°C ein gelb-oranges Pulver isolieren, das während des Abfrittens leichte Gasblasen entwickelt und an der Oberfläche ockerfarben, teilweise rotbraun wird. Nach dem Waschen mit 20 ml gekühltem Petrolether und Trocknen im Hochvak. stellt man eine ca. 10%ige Gewichtszunahme gegenüber dem eingesetzten Aminoboran-Komplex fest, der nach Aussage des IR-Spektrums nahezu unverändert vorliegt. Aus der Mutterlauge lassen sich geringe Mengen Bis(methylamin)palladiumdibromid, $(MeNH_2)_2PdBr_2$, isolieren. Bei dem Zersetzungsprodukt der Verbindung $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ hat demnach der Halogenaustausch vollständig stattgefunden.

Ein erneuter Ansatz der Umsetzung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ mit $MeBBr_2$ wird im Verhältnis 1 : 2 bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei isoliert man

ein braunes, borhaltiges Pulver, das im IR-Spektrum gegenüber der Ausgangsverbindung nur geringfügige Änderungen zeigt, analytisch aber als stark Br-haltiges Gemisch vorliegt, so daß kein eindeutiger Verbindungsvorschlag resultiert. Der angestrebte vollständige Halogenaustausch hat somit hier nicht stattgefunden.

2.1.2.4. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Palladiumdichlorid

Zur Vervollständigung der Untersuchungen über die Reaktion von Bis(methylamino)methylboran mit Palladium(II)-Verbindungen wird das polymere Palladiumdichlorid als Reaktionspartner eingesetzt.

Setzt man $PdCl_2$ mit soviel $MeB(NHMe)_2$ im Überschuß bei Raumtemperatur um, daß eine gut rührbare Mischung entsteht, beobachtet man innerhalb von 3 Tagen eine Aufhellung der anfänglich dunkelbraunen Suspension. Das überschüssige Aminoboran läßt sich leicht im Vakuum entfernen.

Aus dem beigen Rückstand kann man durch intensives Auswaschen mit Petrolether 96% des im Überschuß eingesetzten Aminoborans als kristallines Hexamethylborazin isolieren. Da die Ausbeute in Bezug auf eingesetztes $PdCl_2$ bei 540% liegt, hat in dieser Reaktion das $PdCl_2$ als Katalysator gewirkt:

$$3\ MeB(NHMe)_2 \xrightarrow[25^{\circ}C]{PdCl_2} (\text{-BMe-NMe-})_3 + 3\ MeNH_2 \qquad (16)$$

Mit Methylenchlorid lassen sich aus dem hellbeigen Rückstand geringe Mengen hellgelbes trans-Bis(methylamin)palladiumdichlorid[54,55] extrahieren. Anschließend kann aus dem farblosen Rückstand neben cis-$(MeNH_2)_2PdCl_2$

durch Extraktion mit wenig kaltem H_2O Tetrakis(methylamin)palladiumdichlorid gewonnen werden (Gl.17). Es kristallisiert in blaß gelb-grünen Prismen mit Kristallwasser[74], das sich im Ölpumpenvakuum unter Zerspringen der Kristalle entfernen läßt.

$$PdCl_2 + MeB(NHMe)_2 \rightsquigarrow (\text{-BMe-NMe-})_3 + [Pd(MeNH_2)_4]Cl_2 + cis\text{-}(MeNH_2)_2PdCl_2 \qquad (17)$$

Als wasserhaltige Verbindung $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ ist der Komplex bereits beschrieben[74], ebenso ist das Kation $[Pd(MeNH_2)_4]^{2+}$ mit diversen anderen Anionen schon lange bekannt[54,72,73].

Beim Versuch des Umkristallisierens aus heißem Wasser wird $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ unter Abspaltung von Methylamin in das thermodynamisch stabilere trans-$(MeNH_2)_2PdCl_2$ überführt (Gl.18):

$$[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2 \xrightarrow[H_2O]{\Delta T} trans\text{-}(MeNH_2)_2PdCl_2 + 2\ MeNH_2 \qquad (18)$$

Mit 2n HCl-Lösung reagiert $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ in der Hitze gemäß Gleichung (19) quantitativ zu dem roten $[MeNH_3]_2[PdCl_4]$[54]:

$$[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2 + 4\ HCl \longrightarrow [MeNH_3]_2[PdCl_4] + 2\ MeNH_3Cl \qquad (19)$$

Setzt man Bis(methylamino)methylboran mit Palladiumdichlorid bei 200°C um, werden nur Hexamethylborazin, Methylamin, elementares Palladium und Chlor isoliert.

2.1.3. Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Nickeldichlorid

Setzt man wasserfreies $NiCl_2$ bei Raumtemperatur mit soviel Bis(methylamino)methylboran im Überschuß um, daß ein gut zu rührendes Gemisch entsteht, isoliert man nach 5 Tagen ca. 85% des eingesetzten Aminoborans in unveränderter Form. Unter diesen Reaktionsbedingungen sind nur die restlichen 15% durch das Nickelchlorid in Hexamethylborazin, das im Vakuum aus dem blaß gelben Rückstand heraussublimiert werden kann, und Methylamin umgewandelt worden. Das freigesetzte $MeNH_2$ bildet mit $NiCl_2$ die Verbindung $(MeNH_2)_nNiCl_2$[82], die allerdings nur im Gemisch mit dem übrigen $NiCl_2$ erhalten wird. Die in Tab.12 aufgeführten Banden belegen die Anwesenheit koordinierten Methylamins im $NiCl_2$-Überschuß.

$(MeNH_2)_nNiCl_2$ (cm^{-1})	$[Ni(MeNH_2)_6]^{2+}$ (cm^{-1})	Zuordnung
1025 (st) 1014 (st) 1008 (Sch)	1000	$\omega(NH_2)$
764 (st)	769	$\rho(NH_2)$
594 (m)	596	
392 (Sch) 364 (st,b)	366	$\nu(NiN)$
290 (sst) 263 (sst)		$\nu(NiCl)$

Tab.12: Vergleich der IR-Daten von $(MeNH_2)_nNiCl_2$ mit Literaturdaten von $[Ni(MeNH_2)_6]^{2+}$ [55,83] im Bereich von 1050 - 250 cm^{-1}, Nujolverreibung auf CsJ-Platten

Als Ergebnis dieser Reaktion bleibt festzuhalten, daß die Fähigkeit des Nickeldichlorids, die Reaktion von Bis(methylamino)methylboran zu Hexamethylborazin und Methylamin zu katalysieren, wesentlich geringer als beim Palladiumdichlorid ist.

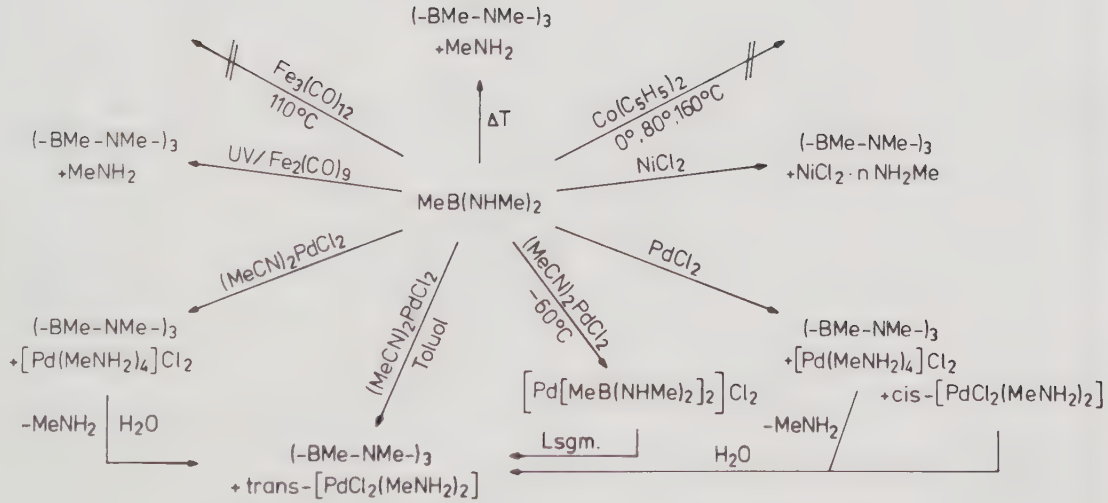


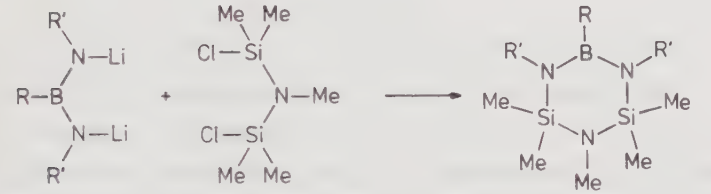
Abb.12: Reaktionen von $MeB(NHMe)_2$

2.2. Reaktionen von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit Dihalogen-Übergangsmetallverbindungen

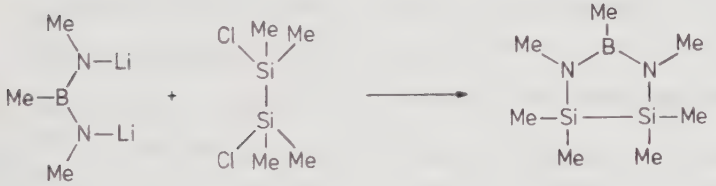
In Aminoboranen des Typs $MeB(NHMe)_2$ lassen sich die aciden H-Atome metallieren[32].

$$MeB(NHMe)_2 + 2\ LiMe \longrightarrow 2\ CH_4 + MeB(NMeLi)_2 \qquad (20)$$

Mit diesem Lithiumsalz wurden verschiedene Heterocyclen zugänglich: [88,89]



(21)



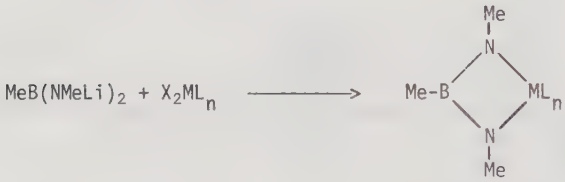
(22)

Die Reaktion des metallierten Aminoborans mit Diphenyldichlorsilan führt jedoch überraschenderweise nicht zu dem erwarteten Diazasilabora-cyclobutan-Derivat, [-BMe-NMe-$SiPh_2$-NMe-], sondern zu einem Gemisch verschiedener Silaborazine neben Cyclotrisilazan und Hexamethylborazin[90]:

$$6\ MeB(NMeLi)_2 + 6\ Cl_2SiPh_2 \longrightarrow (-SiPh_2\text{-}NMe\text{-})_3 + (-BMe\text{-}NMe\text{-})_3 + Ph_2Si[NMe\text{-}BMe]_2NMe + MeB[NMe\text{-}SiPh_2]_2NMe + 12\ LiCl \qquad (23)$$

Als Ursache wird die zu große Ringspannung in einem Diazaboretidin angeführt.

Im folgenden sollen die entsprechenden Reaktionen mit Übergangshalogeniden im Sinne von Gl.(24) untersucht werden.

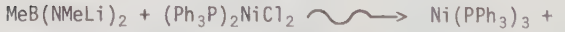


(24)

2.2.1. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit Phosphan-stabilisierten Nickeldihalogeniden

Setzt man das N-Lithioaminoboran mit $[L_2NiX_2]$-Verbindungen um ($L = Ph_3$; L_2 = TPE ; X = Cl,Br), können statt der erwarteten Vierring-Verbindungen lediglich die Phosphankomplexe $(TPE)_2Ni$[93] bzw. $(Pn_3P)_3Ni$[94] sowie metallisches Nickel isoliert werden. Über den Verbleib der Borverbindungen können keine Angaben gemacht werden.

(25)



(26)

Das Massenspektrum von $Ni(TPE)_2$ zeigt neben dem Molpeak bei m/e = 855 (1,69%), 857 (1,0%) (ber.: m/e = 854/857,Fehlergrenze der Messung ±1) nur den Molpeak des Liganden bei m/e = 398 (96%) und dessen Abbaureihe[91]. Eine Probe des $Ni(PPh_3)_3$ gibt im Massenspektrum nur den Molpeak des Triphenylphosphans bei m/e = 262 (100%) und dessen Abbaureihe[91].

In dem ^{1}H-Kernresonanzspektrum von $Ni(TPE)_2$ erscheinen die chemischen Verschiebungen als Multipletts an den für koordiniertes TPE[92] erwarteten Stellen im Verhältnis 21 : 4 (ber. 20 : 4) (Tab.13).

Zuordnung	m-(Ph-H)	o,p-(Ph-H)	$-CH_2-$
δ^1H/ppm	7,57	7,05	2,20
Verhältnis	8	13	4

Tab.13: ^{1}H-NMR-Daten von $Ni(TPE)_2$ in C_6D_6 (C_6D_6 = 7,27 ppm als interner Standard gegen TMS)

Die IR-Spektren von Tris(triphenylphosphan)nickel(0) und Bis[1,2-bis (diphenylphosphano)ethan]nickel(0) zeigen, wie in der Literatur angegeben[94,95], die durch Komplexbildung langwellig verschobenen Absorptionsbanden der jeweiligen Liganden. Ferner deuten 2 schwache Banden bei 1201 und 1190 cm^{-1} Verunreinigungen von TPE-Oxid an (Lit.: ν(PO) = 1186 (sst), 1174 (sst) cm^{-1})[96].

Die Phosphan-stabilisierten Nickel(0)-Komplexe sind alle luftempfindlich[97] und addieren besonders in Lösung schon bei -78°C Sauerstoff oxidativ zu $[NiL_2O_2]$-Komplexen, die oberhalb von -35°C in elementares Nickel und Phosphanoxid entsprechend Gleichung (27) zerfallen[98]:

$$Ni(PPh_3)_4 \underset{+2\ PPh_3}{\overset{-2\ PPh_3}{\rightleftharpoons}} [Ni(PPh_3)_2] \xrightarrow[-78^\circ C]{O_2} [Ni(PPh_3)_2O_2] \xrightarrow{> -35^\circ C} Ni + 2\ Ph_3PO \qquad (27)$$

Bei den Reaktionen dieser Versuche, die mit nicht nachgereinigten Stickstoff als Inertgas durchgeführt wurden, genügen die vorhandenen 1 - 3%

Sauerstoff, die im Vergleich zu den entsprechenden Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen besonders empfindlichen Nickel(0)-Komplexe in der angegebenen Weise abreagieren zu lassen.*)

Die untersuchten Reaktionen zeigen, daß zwar die erwartete LiCl-Abspaltung eintritt, die entstandenen Reaktionsprodukte unter den gewählten Bedingungen jedoch instabil sind und sich unter Reduktion des Nickel(II)-Komplexes zur Nickel(0)-Verbindung stabilisieren.

Reduktionen von Nickel(II)- zu Nickel(0)-Verbindungen und deren Bindungsverhältnisse sind in der Literatur ausführlich dokumentiert[44,99,100]. Elektrochemische Untersuchungen haben z.B. ergeben, daß Ni(II) im Unterschied zu Pd(II) und Pt(II) in zwei Einelektronenschritten reduziert wird, letztere hingegen in einem Zweielektronenschritt[101] (Gl.28 und 29):

$$[Ni(TPE)_2]^{2+} \xrightarrow{e^-} [Ni(TPE)_2]^{+} \xrightarrow{e^-} [Ni(TPE)_2] \qquad (28)$$

$$2\ [Ni(TPE)_2]^{+} \rightleftharpoons [Ni(TPE)_2]^{2+} + [Ni(TPE)_2]$$

$$(\Delta E_{1/2} = 200\ mV) \qquad (29)$$

Auch mit Natriumamalgam läßt sich Bis(triphenylphosphan)nickeldichlorid reduzieren (Gl.40), was für Polymerisationsreaktionen Verwendung findet[102]:

$$(Ph_3P)_2NiCl_2 + 2\ NaHg_x \longrightarrow Ni(PPh_3)_2 + 2\ NaCl + xHg \qquad (30)$$

*) Eine Wiederholung der Versuche mit nachgereinigtem Stickstoff als Inertgas erschien unnötig, da durch die (wenn auch erschwerte) Isolierung und Identifizierung der Nickel(0)-Phosphan-Komplexe der Gang der Reaktionen aufgeklärt wurde.

2.2.2. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit Dicyclopentadienyl-titandichlorid

Setzt man Cp_2TiCl_2 mit einer frisch aus $MeB(NHMe)_2$ und n-BuLi bereiteten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Benzol um, beobachtet man eine Farbänderung der Lösung von ursprünglich rot nach dunkelbraun. Aus dem nach 8 Tagen Rühren abgefritteten Niederschlag läßt sich durch Extraktion mit Toluol ca. 40% des eingesetzten Titankomplexes unverändert wiedergewinnen. Der übrige grau-braune Rückstand erweist sich als LiCl, weiterem Cp_2TiCl_2 und wenig Polymersubstanz.

Eine ^{11}B - NMR-spektroskopische Untersuchung des dunkelbraunen Filtrats ergibt ein relativ breites Signal bei $\delta^{11}B = 35{,}6$ ppm, das gebildetem Hexamethylborazin zugeordnet wird (Lit.: 35,8 ppm in Benzol)[31].

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom Filtrat i.Vak. kann durch Sublimation bei 40°C ca. 60% des eingesetzten Aminoborans als Hexamethylborazin isoliert werden.

Durch weitere Sublimation bei 140°C werden ca. 26% des eingesetzten Titans als dunkelgrün-braunes Dicyclopentadienyl-titan(III)-chlorid, Cp_2TiCl[103,104], gewonnen.

Der kaffeebraune Sublimationsrückstand erweist sich IR- und massenspektroskopisch[106] als Gemisch aus Cp_2TiCl_2 und Cp_2TiCl.

Die Reaktion führt unter primärer Alkalisalzeleminierung zur Reduktion des Übergangsmetalls unter Bildung von Hexamethylborazin (Gl.31):

$$Cp_2TiCl_2 + MeB(NMeLi)_2 \rightsquigarrow (\text{-BMe-NMe-})_3 + Cp_2TiCl + LiCl + \ldots \qquad (31)$$

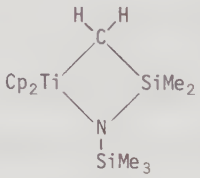
Da Reaktionen des Dicyclopentadienyl-titandichlorids mit Arylamiden problemlos nach Gleichung (32) in hohen Ausbeuten verlaufen[105],

$$Cp_2TiCl_2 + 2\ NaNHPh \longrightarrow Cp_2Ti(NHPh)_2 + 2\ NaCl \qquad (32)$$

kann die treibende Kraft der völlig anders verlaufenden Umsetzung mit dem N-Lithio-aminoboran u.a. in der außerordentlich großen Bildungstendenz des Hexamethylborazins liegen[49].

Daß ähnliche Reaktionen des Cp_2TiCl_2 möglich sind, zeigt z.B. die Darstellung des 4,4-Bis(η-cyclopentadienyl)-2,2-dimethyl-1-trimethylsilyl-aza-2-sila-titanacyclobutans nach Gleichung (33)[107]:

$$Cp_2TiCl_2 + LiN(SiMe_3)_2 \longrightarrow \qquad (33)$$



2.2.3. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid

Die Reaktion von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ verläuft uneinheitlich und wird deshalb in unterschiedlichem Verhältnis der Reaktionspartner bei verschiedenen Temperaturen und wechselnden Lösungsmitteln untersucht.

2.2.3.1. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid in Et_2O bei 0^oC und 25^oC bzw. in THF bei -10^oC

Setzt man $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in Et_2O bei 0^oC bzw. 25^oC im Verhältnis 1 : 1 sowie in THF bei -10^oC im Verhältnis 2 : 1 um, werden jeweils nur uneinheitliche Gemische wechselnder analytischer Zusammensetzung isoliert, deren spektroskopische Daten auf phosphanhaltige , polymere Palladiumverbindungen schließen lassen, die im Gemisch mit Zersetzungsprodukten des lithiierten Aminoborans vorliegen. Einheitliche Substanzen können daraus nicht gewonnen werden.

2.2.3.2. Umsetzung von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid in THF bei -70^oC

Zu einer Suspension von $(TPE)PdCl_2$ in THF wird bei -70^oC eine frisch bereitete Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O getropft. Dabei färbt sich die Reaktionslösung an der Eintropfstelle zuerst gelb, dann hellbraun. Nach beendeter Reaktion läßt man unter starker Farbvertiefung der Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abfritten des LiCl-haltigen Ungelösten entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und fällt den rotbraunen Rückstand aus Benzol/Petrolether um.
Da die IR-spektroskopische Untersuchung des anfallenden Niederschlages nahezu völlige Übereinstimmung mit den Spektren der in den vorherigen Versuchen isolierten Substanzen ergibt, wird erneut aus Toluol/Petrolether umgefällt und der in der Kälte anfallende Niederschlag isoliert. Da das IR-Spektrum außer einigen schwachen Toluolbanden keine Ver-

änderung zeigt, wird das dunkelbraune Pulver erst mit Benzol, dann mit THF extrahiert. Es können jedoch nur schwarzglänzende, borfreie, lösungsmittel- und phosphanhaltige, polymere Palladium-Verbindungen wechselnder analytischer Zusammensetzung erhalten werden.

Aus der rotbraunen, toluolischen Mutterlauge wird durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und gründliches Auswaschen mit Petrolether ein dunkelbraunes, mikrokristallines Pulver der analytischen Zusammensetzung $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ erhalten.

Durch Einengen des roten Petroletherfiltrats läßt sich weiteres $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit deckungsgleichem IR-Spektrum isolieren. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum können aus dem blaß rotbraunen Rückstand durch Sublimation lange, farblose Nadeln von Hexamethylborazin gewonnen werden.

Aus der ursprünglichen benzolischen Mutterlauge erhält man durch Einengen zur Trockne und intensives Auswaschen mit Petrolether ein rotbraunes Pulver, das in Toluol aufgenommen wird. Durch Versetzen mit Petrolether fällt in der Kälte ein geringer rotbrauner Niederschlag an, von dem abgefrittet wird. Das erhaltene Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und wieder intensiv mit Petrolether ausgewaschen. Der erhaltene dunkelrot braune, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliche Rückstand erweist sich elementaranalytisch ebenfalls als $(TPE)_2Pd_2(NMe)$. Auch hier kann aus dem Wasch-Petrolether Hexamethylborazin isoliert werden.

Nimmt man im Reaktionsablauf nach erfolgter LiCl-Abspaltung die Bildung von [MeB = NMe] und [(TPE)PdNMe] als Zwischenstufen an, wird die Isolierung des Hexamethylborazins als Trimerisierungsprodukt sofort verständlich. Warum sich [(TPE)PdMMe] nicht unter Di- oder Trimerisierung stabi-

lisiert, ist unklar.

2.2.3.2.1. Eigenschaften von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol liefern ein MG von 504, was genau der Hälfte des berechneten Wertes für die monomere Verbindung $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ entspricht. Dieser Befund ist ohne weiteres nicht zu verstehen und könnte nur mit dem Abdissoziieren von TPE in Lösung erklärt werden, wie dies von verschiedenen Phosphankomplexen bekannt ist[130,131].

Das dunkelbraune $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ ist äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es ist leichtlöslich in Benzol, Toluol und Chloroform, schwerlöslich in Petrolether und unlöslich in Ethanol. Die Verbindung ist diamagnetisch, sie gibt kein ESR-Signal.
Bei dem Versuch, die Substanz durch Säulenchromatographie weiter zu reinigen, erfolgt nur Zersetzung.
Da es auch auf andere Weise nicht möglich ist, die Verbindung $(TPE)_2Pd_2$ (NMe) von ihren hartnäckig festsitzenden Verunreinigungen zu befreien, ist die Interpretation des ^1H-NMR-Spektrums vor allem im Me-Bereich sehr erschwert. Eindeutig lassen sich deshalb nur die chemischen Verschiebungen der m-Phenylprotonen bei $\delta^1H = 7{,}57$ ppm und der p, o-Phenylprotonen bei $\delta^1H = 7{,}10$ ppm zuordnen, die in dem für koordiniertes Arylphosphan erwarteten Bereich liegen[45]. Die Methylenprotonen des TPE haben ihr Resonanzsignal bei $\delta^1H = 2{,}3$ ppm. Die Zuordnung der beiden übrigen, nicht scharfen Resonanzbanden bei $\delta^1H = 1{,}50$ ppm bzw. $\delta^1H = 1{,}03$ ppm muß offen bleiben. Eine auswertbare Integration der Signalflächen ist nicht möglich.

Das IR-Spektrum von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ (Abb.13) wird in seiner Gesamtheit von

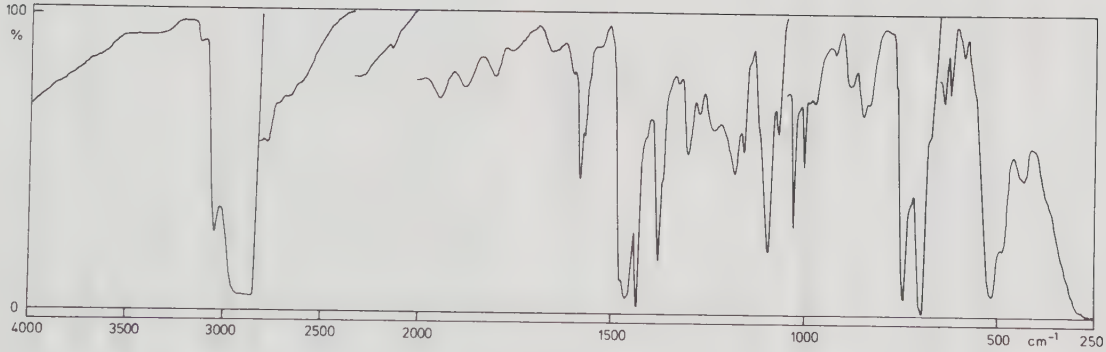


Abb.13: IR-Spektrum des $(TPE)_2Pd_2(NMe)$, Nujolverreibung auf KBr-Platten

den Absorptionsbanden des TPE geprägt, wobei die typischen Frequenzen monosubstituierter Aromaten vorherrschen[109]. Die im IR-Spektrum des freien Liganden sowie auch des Ausgangskomplexes, $(TPE)PdCl_2$[110], sehr fein aufgespaltenen Signale erscheinen durch zusätzliche CH-Absorptionsbanden verbreitert. Insgesamt sind die Banden gegenüber denen des freien TPE geringfügig langwellig verschoben, wie es für eine Koordination bei Phosphanliganden typisch ist. Die ν(PdP)-Schwingung liegt außerhalb des Frequenzbereichs dieses Spektrums. Die Zuordnung einer ν(PdN)-Absorptionsbande, die allgemein zwischen 400 und 500 cm^{-1} mit mittlerer bis schwacher Intensität auftritt[67,68], wäre spekulativ und soll deshalb unterbleiben.

Zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse werden die im folgenden beschriebenen Reaktionen durchgeführt. Außerdem wird das Reaktionsverhalten des $(TPE)PdCl_2$ unter reduzierenden Bedingungen untersucht, um Informationen über die Stabilität eines möglichen "[(TPE)Pd(0)]" bzw. die Art seiner Stabilisierung zu erhalten.

2.2.3.3. Versuche zum Reaktionsverhalten von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$

2.2.3.3.1. Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan

Setzt man $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit TPE in siedendem Benzol im Verhältnis 1 : 2 um, wird ein gelbes Pulver isoliert, das analytisch und IR-spektroskopisch als Gemisch aus unumgesetzten $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ und $Pd(TPE)_2$[111,112] identifiziert wird. Die Auftrennung der Substanzen gelingt ohne Zersetzung nicht.

2.2.3.3.2. Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit Sauerstoff

Leitet man in eine Lösung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ Sauerstoff ein, beobachtet man Farbaufhellung der dunkelrotbraunen Lösung nach blaßrot. Bei der Aufarbeitung läßt sich ein gelbliches Pulver isolieren, das durch IR-spektroskopischen Vergleich mit einer authentischen Probe[96] als $(TPE)O_2$ charakterisiert wird.

Früher durchgeführte Untersuchungen von G. Wilke et. al.[98] haben gezeigt, daß durch Reaktion von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) mit Sauerstoff in Benzol bei 20°C $[O_2Pd(PPh_3)_2]$ erhalten wird, das sich aber bei der angegebenen Temperatur bei längerem Rühren vollständig in $OPPh_3$ und elementares Metall zersetzt. Die (O-O)-Schwingung des komplexgebundenen Sauerstoffs wird mit 875 cm^{-1} angegeben[98]. Diese Bande wird im IR-Spektrum dieser Reaktion nicht gefunden; dafür die beiden mit starker Intensität erscheinenden Banden der ν(PO)-Schwingungen bei 1188 cm^{-1} und 1176 cm^{-1}(Lit.: 1186 (sst), 1174 (sst) cm^{-1} [96]).

2.2.3.3.3. Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit Wasserstoff

Leitet man in eine benzolische Lösung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ bei Raumtemperatur Wasserstoff ein, erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ein farblich unverändertes dunkelrotbraunes Pulver, das im IR-Spektrum (Abb.14) als auffälligste Änderung eine starke Bande bei 1729 cm^{-1} zeigt. Es scheint naheliegend, diese Bande einer Pd-H-Valenzschwingung zuzuordnen. Da jedoch auch kovalente Übergangsmetallcarbonate in diesem Frequenzbereich Banden zeigen[115,116], wird in einem Kontrollversuch $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit einem Gasgemisch aus CO_2 und O_2 umgesetzt.

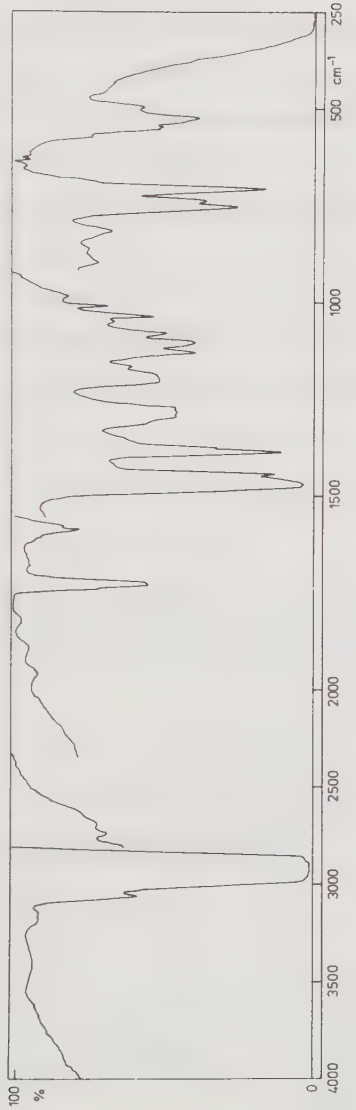


Abb.14: IR-Spektrum des Reaktionsproduktes von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit H_2, Nujolverreibung auf KBr-Platten

Dabei hellt sich die Lösung auf. Im IR-Spektrum des isolierten, hellbraunen Pulvers findet sich die kurzwelligste Schwingung der Carbonat-Gruppe eines wahrscheinlich entstandenen, aber nicht näher untersuchten [(TPE)Pd(CO_3)]-Komplexes bei 1665 cm^{-1} (Lit. für $(Ph_3P)_2Pd(CO_3)$: ν_{max} = 1670 cm^{-1}, charakteristisch für den koordinierten Carbonato-Liganden[117,133]). Im Bereich zwischen 1670 - 2000 cm^{-1} erscheinen nur die für monosubstituierte Aromaten charakteristischen, sehr schwachen Oberschwingungen[109].

Wenn demnach eine CO_3-Schwingung nicht in Betracht kommt, andererseits aber als Reaktionsmittel Wasserstoff dient, bleibt als Zuordnung nur eine ν(PdH)-Schwingung. In den letzten Jahren ist eine Reihe von trans-Dihydrid-Metallkomplexen synthetisiert und teilweise durch Röntgenstrukturanalysen gesichert worden, deren ν(MH)-Schwingungen in Tab.(14) zusammengestellt sind.

Verbindung	Konfiguration	ν(MH)/cm^{-1}	δ^1H/ppm	Lit.
$(TPE)PdH_2$	?	1723 (st)	--	gef.
$(Cy_3P)_2PdH_2$	trans	1740 (sst)	--	(118)
$(Cy_3P)_2PtH_2$	trans	1710 (sst)	-3,15 $J_{(PH)}$ 17Hz	(119,120)
PtH_2L_2	trans	1710 - 1750 (sst)	-2-(-3,15)	(121)
L = PBu^tMe_2, PBu^tEt_2 $PBu^tBu^n_2$, $PBu^t(CH_2Ph)_2$ $PBu^t_2Pr^n$, $PBu^t_2CH_2Ph$				

Tab.14: IR-Daten im ν(MH)-Bereich und ^{1}H-NMR-Daten einiger Dihydrido-Metallkomplexe

Danach fügt sich die gefundene Frequenz gut in die Reihe der Signale von Platinmetall-dihydridverbindungen ein. Obgleich nur eine starke Bande auftritt, ist eine trans-Anordnung wegen des zweizähnigen Liganden TPE unwahrscheinlich. Die erkennbare Schulter auf der hochfrequenten Seite der Bande deutet möglicherweise auf die cis-Anordnung der beiden H-Atome hin.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum der isolierten Verbindung ist wegen der in der Ausgangsverbindung $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ schon vorhandenen Verunreinigungen kaum auswertbar. Mit Tetrachlorkohlenstoff reagiert die erhaltene Verbindung zu Chloroform, das ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann; eine Reaktion, die alle Hydrid-Metallkomplexe eingehen[129,134].

2.2.3.4. Versuche zur Reduktion von 1,2-Bis(diphenylphosphano)-ethan-palladiumdichlorid

2.2.3.4.1. Umsetzung von 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid mit Natriumamalgam in Toluol

Die Umsetzung von $(TPE)PdCl_2$ mit Natriumamalgam in Toluol führt nach Gl. (34) zur Isolierung von reinem 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan in über 50%iger Ausbeute sowie von metallischem Palladium.

$$(TPE)PdCl_2 \xrightarrow{2\,NaHg_x} TPE + Pd + 2\,NaCl + xHg \qquad (34)$$

Ein intermediär gebildetes "[(TPE)Pd(0)]" ist folglich unter diesen Bedingungen nicht stabil, sondern zerfällt größtenteils in TPE und elementares Palladium.

2.2.3.4.2. Umsetzung von 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid mit Natriumamalgam und 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan

Läßt man $(TPE)PdCl_2$ mit Natriumamalgam und überschüssigem TPE 3 Tage in Toluol reagieren, erhält man nach Dekantieren von überschüssigem Amalgam und Abfritten von ausgefallenem Natriumchlorid ein tiefgelbes Filtrat, von dem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird. Der gelbe, mit Petrolether ausgewaschene Rückstand wird aus Benzol/Methanol umkristallisiert, und man isoliert in über 54%iger Ausbeute gelbes Bis[1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]-palladium(0), $(TPE)_2Pd$[111], das durch mehrfaches Umkristallisieren auch kristallin erhalten werden kann (Gl.35).

$$(TPE)PdCl_2 \xrightarrow{2\ NaHg_x,\ TPE} (TPE)_2Pd + 2\,NaCl + xHg \qquad (35)$$

2.2.3.4.3. Umsetzung von 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan-palladiumdichlorid mit Natriumamalgam in THF/Et_2O

Setzt man $(TPE)PdCl_2$ mit Natriumamalgam in THF/Et_2O bei Raumtemperatur um, beobachtet man schon nach wenigen Minuten eine allmähliche Braunfärbung der Lösung, die sich während der Reaktionsdauer immer mehr vertieft. Nach dem Aufarbeiten des dunkelbraun-schwarzen Filtrats erhält man ausschließlich schwarzes, elementares Palladium und farbloses $(TPE)O_2$[96]:

$$(TPE)PdCl_2 \xrightarrow[THF,\ Et_2O]{2\ NaHg_x} Pd + (TPE)O_2 + 2\,NaCl + xHg \qquad (36)$$

Um Irrtümer auszuschließen wird der Versuch unter gleichen Konditionen mit demselben Ergebnis wiederholt. Ein Versuch nur mit Diethylether als Lösungsmittel führt nach 30-stündiger Reaktionsdauer zur Isolierung von unumgesetzten $(TPE)PdCl_2$ und einem Gemisch aus schwarzem Palladium, farblosem TPE, vermischt mit $(TPE)O_2$, und wenig gelbem Pulver, das nicht rein isoliert werden kann , dessen benzolische Lösung durch Reaktion mit Luftsauerstoff sofort $(TPE)O_2$ bildet.
Eine Erklärung des Reaktionsablaufs steht aus.

2.2.3.5. Zur Struktur von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$

Obgleich die vorliegenden spektroskopischen Daten sowie die geschilderten Umsetzungen keine eindeutigen Hinweise auf Struktur- und Bindungsverhältnisse im $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ geben, ist ein Strukturvorschlag naheliegend, der sich an den Methylenkomplex $[(COD)\overline{Pd[C(CF_3)_2]Pd}(COD)]$[139] anlehnt, in dem also die NMe-Gruppe als Brückenligand in einem Zweikernkomplex fungiert:

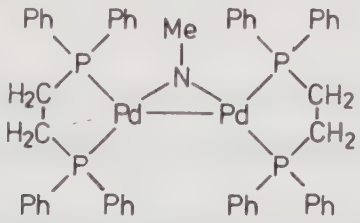


Abb.15: Strukturvorschlag für $(TPE)_2Pd_2(NMe)$

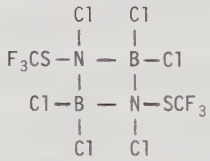
Der beobachtete Diamagnetismus (kein ESR-Signal) ist mit dieser Struktur in Übereinstimmung.

2.3. Reaktionen von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis (trifluormethylmercapto)cyclodiborazan

Trifluormethylmercaptoamino-dichlorboran reagiert nach Gleichung (37) mit Chlor bei -36°C zu einem farblosen, sublimierbaren Feststoff,

$$2\ Cl_2B\text{-}N(H)SCF_3 \xrightarrow[-36^\circ C]{Cl_2} [Cl_2B\text{-}N(Cl)SCF_3]_2 + 4\ HCl \qquad (37)$$

dem auf Grund von ^{19}F-, ^{11}B-NMR-, IR- und Massenspektren sowie der Elementaranalyse eine Cyclodiborazan-Struktur zugeordnet wird[33].



Durch Enthalogenierung mit geeigneten Reduktionsmitteln sollte die Erzeugung des cyclobutadienanalogen Diazadiboretans möglich sein, das in einem π-Übergangsmetall-Komplex stabilisiert werden könnte. Als derartige Reduktionsmittel bieten sich z.B. $Na_2Fe(CO)_4$, $Fe_2(CO)_9$ und $Ni(CO)_4$ an.

2.3.1. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Dinatriumtetracarbonylferrat(II)

2.3.1.1. Darstellung von $[(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3]\cdot$ n Dioxan

Setzt man $Na_2Fe(CO)_4\cdot 1{,}5$ Dioxan bei -15°C mit $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in Ether um, beobachtet man unter leichter CO-Entwicklung eine Verfärbung der ursprünglich farblosen Suspension innerhalb von 2 Minuten nach dunkelbraun.

Nach 4 Stunden Rühren bei -15°C wird ein brauner Niederschlag von der mittlerweile dunkelgrünen Lösung abgefrittet, der im IR-Spektrum außer einer neuen, starken, unaufgelösten Bande bei 2000 cm^{-1} nur die Schwingungen des eingesetzten $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1{,}5$ Dioxan zeigt. Nach weiteren 28 Stunden bei Raumtemperatur kann aus der durch Vereinigung von Niederschlag und Filtrat entstandenen Lösung ein braunes Pulver abgefrittet werden, das im IR-Spektrum keine Banden für einen anionischen Carbonyl-Komplex mehr aufweist. Auswaschen mit Tetrahydrofuran führt zur Isolierung von über 84% des berechneten NaCl. Aus dem THF-Filtrat isoliert man eine braune Substanz, die sich IR- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch als identisch mit dem weiter unten beschriebenen $[(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3]$ · n Dioxan erweist.

Von dem dunkelbraunen Etherfiltrat wird im Vakuum das Lösungsmittel, Dioxan und wenig entstandenes Eisenpentacarbonyl entfernt, der braune Rückstand in Petrolether gerührt und bei 0°C abgefrittet. Man erhält ein dunkelbraunes, äußerst hygroskopisches, chlorfreies, aber borhaltiges Pulver, das auf Grund von IR-, ^{11}B-NMR- und Massenspektren sowie der Elementaranalyse als $[(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3]$ · n Dioxan identifiziert wird (Gl.38).

$$[CF_3SN(Cl)\text{-}BCl_2]_2 + Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1{,}5\,\text{Dioxan} \xrightarrow[-15^\circ C]{Et_2O} [(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3] \cdot n\,\text{Dioxan} \quad (38)$$

Das dunkelgrüne Petrolether-Filtrat enthält hauptsächlich $Fe_3(CO)_{12}$ [141].

Die Bildung von $CF_3SN(H)\text{-}BCl_2$ aus $[CF_3SN(Cl)\text{-}BCl_2]_2$ durch Reaktion mit dem Lösungsmittel oberhalb von -20°C ist, wie unten nachgewiesen wird, eine für dieses Cyclodiborazan typische Reaktion (Gl.39):

$$[CF_3SN(Cl)\text{-}BCl_2]_2 \xrightarrow[Et_2O]{> -20^\circ C} 2\ CF_3SN(H)\text{-}BCl_2 \qquad (39)$$

So erklärt sich das Vorhandensein der N-H-Gruppe in dem vorliegenden Komplex, der in Petrolether und Benzol unlöslich, in Diethylether und Tetrahydrofuran schwerlöslich ist.

2.3.1.2. Spektroskopische Untersuchungen und Strukturvorschlag

Das IR-Spektrum von $[(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3]\cdot n$ Dioxan (Abb.16) zeigt die Abwesenheit brückenbildender CO-Gruppen und weist im ν(CO)-Bereich eine sehr starke, breite Absorptionsbande mit 2 Maxima bei 2035 und 2000 cm^{-1} auf [$Fe_2(CO)_9$: ν(CO) = 2082, 2019, 1829 cm^{-1}][128,146], die der endständigen $Fe(CO)_3$-Gruppe eines mehrkernigen Eisenkomplexes zugeordnet wird [68,143]. Darüber hinaus wird das Spektrum geprägt durch sehr starke und breite Banden um 1400 cm^{-1}, die für ν(BN)- und gekoppelte BN-Schwingungen charakteristisch[142], und um 1125 cm^{-1}, die für ν(CF)-Schwingungen typisch sind. Die Banden bei 870 und 605 cm^{-1} sind dem anhaftenden Lösungsmittel zuzuordnen. Bei 570 cm^{-1} erscheinen die δ(CO)-Schwingungen in einer breiten Bande mittlerer Intensität (s. Abb.16).

Im Massenspektrum von $(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3$ tritt der Molpeak nicht auf. Als leichtestflüchtige Moleküle bzw. Rekombinationsprodukte werden $Fe_3(CO)_{12}$ mit Molpeak [m/e = 504 (3,4%)] und vollständiger Abbaureihe sowie CF_3SNH_2 mit Molpeak [m/e = 117 (32,7%)] und den Bruchstücken SCF_2 [m/e = 82 (24,8%)] und CF_3 [m/e = 69 (5,9%)], Dioxan [m/e = 88 (26,7%)] und das ^{11}B-Isotop [m/e = 11 (3,9%)] registriert.

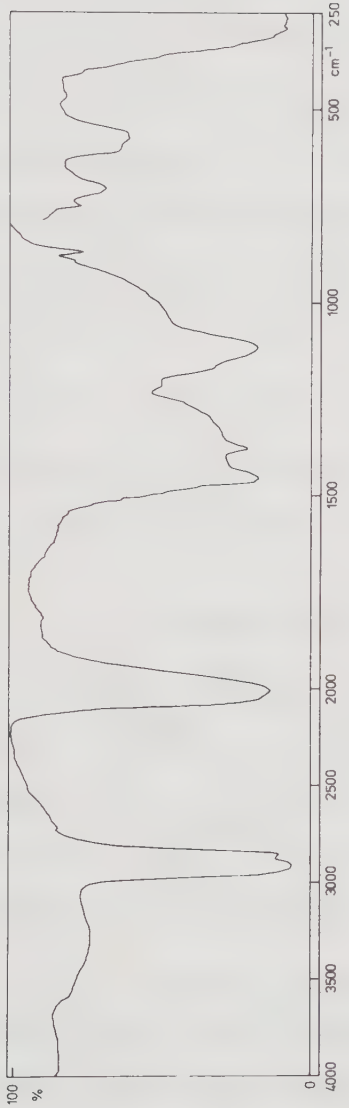


Abb.16: IR-Spektrum von $[(CF_3SN(H)B)_3Fe_2(CO)_6] \cdot n$ Dioxan,
Nujolverreibung auf KBr-Platten

Das ^{11}B-NMR-Spektrum, aufgenommen in THF, zeigt ein für clusterartige oder polymere Verbindungen typisches, breites Signal über nahezu 1000 Hz mit einem aufgesetzten Resonanzsignal bei $\delta^{11}B$ = 0,0 ±0,5 ppm (gegen ex. $BF_3 \cdot OEt_2$). Die chemische Verschiebung und die Breite der Bande werden durch einen eventuell vorhandenen paramagnetischen Anteil beeinflußt, der sich auch in einer Verbreiterung der Lösungsmittelbanden im ^1H-NMR-Spektrum der Verbindung und einer chemischen Verschiebung dieser Signale von $\Delta\delta$ = 0,29 ppm zu höherem Feld zeigt. Gleichwohl bleibt die Hochfeldverschiebung gegenüber dem freien Aminoboran, $CF_3SNH\text{-}BCl_2$, ($\delta^{11}B$ = 36,8 ppm)[33] signifikant (s. Tab.15) und steht mit der Existenz eines sp^2-hybridisierten Bor-Atoms mit kovalenten Metall-Bor-Bindungen in gutem Einklang.

Aus den analytischen und spektroskopischen Untersuchungen, der Farbe sowie dem Lösungsverhalten resultiert der folgende Strukturvorschlag,

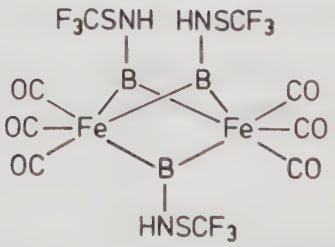


Abb.17: Strukturvorschlag für $(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3$

der durch Ersetzen der drei brückenbildenden CO-Gruppen im Dieisennonacarbonyl durch die bindungsäquivalente B-X-Gruppe zustande kommt.

Ganz ähnliche Aminoborylen-Komplexe haben schon G. Schmid et. al. beschrieben[144,145] mit der Darstellung von $[(CO)_4Fe\text{-}BX]_n$-Komplexen

($n = 1$, $x = NMe_2$, NEt_2; $n = 2$, $x = NMe_2$, NEt_2, Br, J). Auch hier wird die bevorzugte Bildung der braunen höhermolekularen Form ($n = 2$) beobachtet. Die monomere Form, die sich formal vom Eisenpentacarbonyl durch Ersatz einer CO-Gruppe durch die Carbin-analoge B-X-Gruppe ableitet, entsteht nur unter der Voraussetzung, daß die Gruppe X mit guten Donor-Eigenschaften die Nukleophilie des Liganden erhöht. Bei den dimeren Komplexen werden im ^{11}B-NMR-Spektrum Hochfeldverschiebungen von $\Delta\delta = 11,7$ ppm bis 22,7 ppm beobachtet (Tab.15), wie sie von zahlreichen Metall-Bor-Verbindungen mit kovalenten Bor-Eisen-Bindungen des dreibindigen Bor-Atoms bekannt sind[9].

Verbindung	Lit.	$\delta^{11}B$/ppm	$\Delta\delta$/ppm
Br_2BNEt_2	144	25,5	11,7
$[(CO)_4FeBNEt_2]_2$	144	13,8	
BBr_3	144	38	22,7
$[(CO)_4FeBBr]_n$	144	15,3	
$Cl_2BN(H)SCF_3$	33	36,8	36,8
$(CO)_6Fe_2[BN(H)SCF_3]_3$	gef.	~0	

Tab.15: ^{11}B-NMR-Daten von $[(CO)_xFe_yBX]_n$-Verbindungen;
$\Delta\delta = \delta(\text{Aminoboran}) - \delta(\text{Komplex})$; (gegen $BF_3 \cdot OEt_2$)

2.3.2. Umsetzungen von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis (trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Dieisenenneacarbonyl

2.3.2.1. Reaktion in Diethylether

Suspendiert man $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in Et_2O, geht das Cyclodiborazan unter leichter Gasentwicklung in Lösung. Wie die Ergebnisse von Versuch 30 zeigen, in dem die Reaktion des Aminoborans mit dem Lösungsmittel ^{11}B-NMR-spektroskopisch verfolgt wird, bildet sich dabei zu ca. 25% Diethoxy-chlorboran ($\delta^{11}B = 22{,}8$ ppm), dessen Ausbeute nach 8 Tagen auf ca. 75% ansteigt (Gl.40 und Abb.18).

$$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2 \xrightarrow{Et_2O} ClB(OEt)_2 \qquad (40)$$

Läßt man das anfänglich noch zu 70 - 80% vorhandene $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ ($\delta^{11}B = 4{,}6$ ppm ; Lit.: 4,1 ppm[33]) mit überschüssigem Dieisenenneacarbonyl als geeignetem Reduktions- und Komplexierungsmittel reagieren, beobachtet man eine kontinuierliche Gasentwicklung sowie eine Rotfärbung der Lösung. Nach 19 Stunden wird von einem beigen Niederschlag abgefrittet, der analytisch als $FeCl_2$ (63%) charakterisiert wird. Im Vakuum entfernt man neben dem Lösungsmittel alle flüchtigen Bestandteile des roten Filtrats, die nach fraktionierter Kondensation bei -80°C isoliert und als Eisenpentacarbonyl und Borsäureethylester durch ihr IR- bzw. ^{11}B-NMR-Spektrum ($\delta^{11}B = 17{,}8$ ppm)[31] erkannt werden.

Es ist bekannt, daß $FeCl_2$ die Disproportionierung von Dialkoxy-chlorboran in Boroxid und Borsäureester nach Gleichung (41) katalysiert[135]:

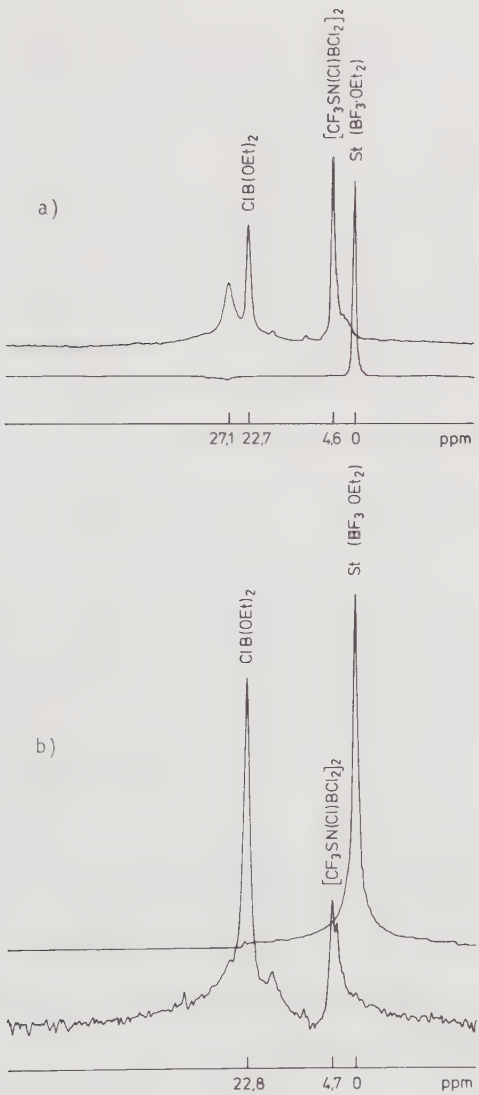


Abb.18: $\delta^{11}B$-Spektren der Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Et_2O; a) nach 3 Minuten, b) nach 8 Tagen

$$ClB(OR)_2 \xrightarrow{FeCl_2} RCl + B_2O_3 + B(OR)_3 \qquad (41)$$

Der uneinheitliche Rückstand enthält rotes $[CF_3SFe(CO)_3]_2$[136,137], das im Hochvak. sublimiert und durch IR- (s. Tab.16 sowie Abb.19) und massenspektroskopischen Vergleich (M^+: m/e = 482 und Abbaureihe) mit einer durch Reaktion von CF_3SSCF_3 mit $Fe_2(CO)_9$ hergestellten authentischen Probe identifiziert werden kann. Ferner enthält er Borsäure vermischt mit $ClB(OEt)_2$, die durch ihre Signale bei $\delta^{11}B = 18{,}7$ ppm bzw. 22,9 ppm charakterisiert werden[69]. In Gleichung (42) sind die isolierten und identifizierten Reaktionsprodukte zusammengefaßt:

$$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2 + Fe_2(CO)_9 \xrightarrow{Et_2O} FeCl_2 + Fe(CO)_5 + [CF_3SFe(CO)_3]_2 + ClB(OEt)_2 + B(OEt)_3 + B(OH)_3 \qquad (42)$$

Die Entstehung des CF_3S-verbrückten Eisentricarbonyl-Komplexes zeigt, daß im Verlauf der Reaktion nicht nur die BN- sondern auch die SN-Bindung gespalten wird, was leicht durch intermediär entstehendes HCl möglich ist.

(cm^{-1})	Lit.
2099 (m), 2062 (sst), 2027 (st), 2020 (st)	(136)
2100 (m), 2075 (sst), 2039 (st), 2032 (st)	gef.

Tab.16: Lage der ν(CO)-Banden von $[CF_3SFe(CO)_3]_2$ im Vergleich mit Werten der Literatur

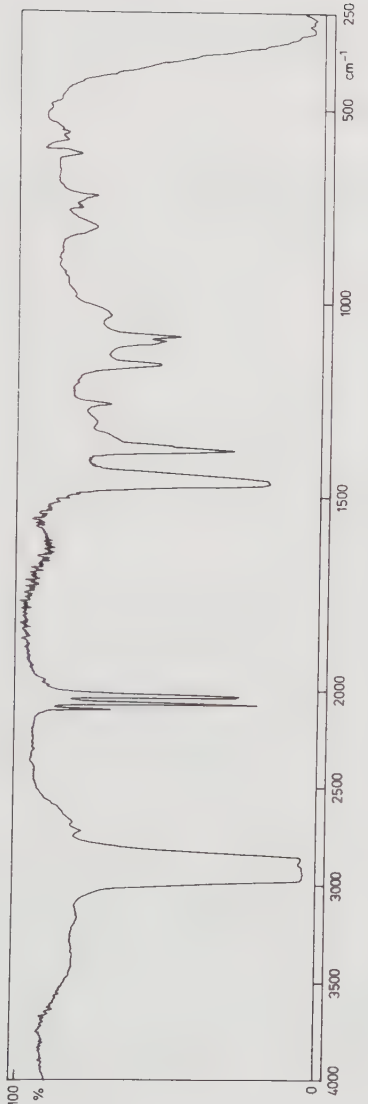


Abb.19: IR-Spektrum von $[(CO)_3Fe(SCF_3)_2Fe(CO)_3]$[136];
Nujolverreibung auf KBr-Platten

2.3.2.2. Reaktion in Pentan

Führt man die gleiche Reaktion in Pentan als Lösungsmittel bei 0 - 25°C durch, zeigt das von einer Lösungsprobe nach 28 Stunden aufgenommene ^{11}B-NMR-Spektrum zwei Signale bei $\delta^{11}B = 37,6$ ppm, das dem entstandenen $CF_3SN(H)BCl_2$ zugeordnet wird (Lit.: 36,8 ppm)[33], und $\delta^{11}B = 24,9$ ppm im Verhältnis 4 : 1. Die Bildung von $CF_3SN(H)BCl_2$ kann nur durch Reaktion mit dem Lösungsmittel erklärt werden (Gl.43):

$$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2 \xrightarrow{C_5H_{12}} 2\,CF_3SN(H)BCl_2 \qquad (43)$$

Ein Lösungs-IR-Spektrum weist im ν(CO)-Bereich nur die Absorptionsbanden von Eisenpentacarbonyl auf.

Ein entstandener beiger Niederschlag wird abgefrittet und nach Extraktion mit Ether und Tetrahydrofuran qualitativ-analytisch und IR-spektroskopisch als $FeCl_2 \cdot n\,THF$ charakterisiert.

Die Aufarbeitung der THF-Fraktion ergibt wenige Milligramm eines rotglänzenden, borhaltigen Polymeren und Borsäure ($\delta^{11}B = 18,9$ ppm)[69].

Von dem roten Pentanfiltrat wird das Lösungsmittel zusammen mit gebildetem $Fe(CO)_5$ entfernt. Aus dem zurückbleibenden roten Öl/Feststoff-Gemisch sublimieren bei 40°C im Vakuum rote Kristalle von $[CF_3SFe(CO)_3]_2$ [36,137].

Das IR-Spektrum des roten, öligen Rückstands zeigt neben den Banden für weiteres $[CF_3SFe(CO)_3]_2$ vor allem mittlere bis starke Banden im ν(CH)- und δ(CH)- sowie im organischen ν(CO)-Bereich bei 1720 cm^{-1}, die auf Reaktion mit dem Lösungsmittel und eingeschobenes C=O schließen lassen. Massenspektren, bei 25°C, 50°C und 80°C aufgenommen, bestätigen dies durch typische Abbaumuster für Kohlenwasserstoffe bzw. Ketone (m/e = 43, 57, 71, 85)[64].

Auch in diesem Versuch hat die eingesetzte Eisencarbonylverbindung zwar wieder reduzierend gewirkt, doch die gleichzeitige Reaktion des Cyclodiborazans mit dem Lösungsmittel beeinflußt den Gesamtablauf der Reaktion in unerwünschter Weise.

2.3.3. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis (trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Nickeltetracarbonyl

Auf Grund der Erfahrungen des letzten Versuches werden die Umsetzungen von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ in CH_2Cl_2, das als bestes Lösungsmittel für das Cyclodiborazan beschrieben ist[33], und Pentan im Temperaturbereich von -78°C bis -15°C in verschiedenen Variationen durchgeführt und ^{11}B-NMR- und IR-spektroskopisch sowie analytisch verfolgt. Einheitliche Substanzen können dabei nicht isoliert werden. Gefunden wird jeweils mit polymerem Aminoboran verunreinigtes Nickelchlorid.
Ein Vergleichsversuch zeigt, daß $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ auch in Pentan bei 0°C mit dem Lösungsmittel reagiert. In einem nach 30 Minuten aufgenommenen ^{11}B-NMR-Spektrum treten 2 Resonanzsignale bei $\delta^{11}B = 37{,}58$ ppm und 32,21 ppm im Verhältnis 2,5 : 1 auf. Die Verbindung $CF_3SN(H)BCl_2$ hat eine chemische Verschiebung von $\delta^{11}B = 36{,}8$ ppm[33].
Setzt man $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ bei -196°C bis -15°C ohne Lösungsmittel um, kann ab -18°C eine schwache Gasentwicklung festgestellt werden. Isoliert wird ein durch Nickel verunreinigtes Aminoboran, dessen Trennung von unumgesetzten Cyclodiborazan ohne Zersetzung bei keinem Versuch gelingt.

2.3.4. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Natrium/Blei-Legierung

Versuche, nach Gleichung (44) durch Reduktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $NaPb_x$-Legierung den B-N-Vierring $[CF_3SN\text{-}BCl]_2$ zu erhalten,

$$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2 + 4\ NaPb_x \longrightarrow [CF_3SN\text{-}BCl]_2 + 4\ NaCl + xPb \quad (44)$$

führen zur Isolierung gelber, zäher BN-Polymer-Produkte neben unumgesetztem Cyclodiborazan, das beim Auswaschen des Pb- und NaCl-haltigen Rückstandes mit Diethylether in der schon bei Versuch 30 beobachteten Weise mit dem Lösungsmittel zu $B(OEt)_3$ ($\delta^{11}B = 17{,}6$ ppm)[31], $ClB(OEt)_2$ ($\delta^{11}B = 22{,}8$ ppm)[69] und einer nicht identifizierten Borverbindung mit der chemischen Verschiebung $\delta^{11}B = 26{,}9$ ppm reagiert. Nach 8 Tagen findet man in dieser Lösung nur noch ein einziges Signal bei 19,0 ppm für gebildete Borsäure[69].

Die gelben Polymerprodukte weisen im ^{11}B-NMR-Spektrum einer Benzol/Methylenchlorid-Lösung ein breites Signal über mehrere hundert Hz mit einem Maximum bei ca. 16,5 ppm und ein aufgesetztes scharfes Signal bei $\delta^{11}B = 3{,}29$ ppm auf. Das IR-Spektrum ist geprägt durch starke, unaufgelöste Absorptionsbanden in den folgenden charakteristischen Schwingungsbereichen: 3260, 3160 cm^{-1}: ν(NH); 1415 cm^{-1}: ν(BN); 1268 cm^{-1}: δ(BNH); 1164, 1120 cm^{-1}: ν(CF) und 812 cm^{-1} (?).

Der erwartete B-N-Vierring ist auch im Massenspektrum nicht zu erkennen.

2.3.5. Umsetzungen 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan in aromatischen Lösungsmitteln

Reaktionen von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol

oder Benzol führen nach Gleichung (45) primär zur Bildung von Trifluormethylmercaptoamino-dichlorboran,

$$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2 \xrightarrow{\text{Toluol, Benzol}} 2\ CF_3SN(H)BCl_2 \qquad (45)$$

das durch sein Resonanzsignal bei $\delta^{11}B = 36{,}8$ ppm identifizierbar ist[33]. Bei der Reaktion mit Toluol genügen schon die bei Normalbedingungen im Dampfdruck vorhandenen Moleküle, um mit dem Cyclodiborazan spontan zu einer schwarzen Lösung zu reagieren, während die Reaktion mit Benzol viel weniger heftig zu einer leichten Gelbfärbung der Lösung führt. Die durch den stärkeren Mesomerieeffekt bei der Resonanzstabilisierung des Benzylradikals bedingte größere Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Fall zeigt, daß es sich hierbei um die homolytische Spaltung der N-Cl-Bindung des Cyclodiborazans handelt, wobei sich die entstandenen Radikale durch Reaktion mit dem Lösungsmittel stabilisieren. In ähnlicher Weise dürfte auch die in den vorhergehenden Versuchen beobachtete Reaktion des Cyclodiborazans mit Petrolether oder Pentan ablaufen.*)

2.3.6. Umsetzung von 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan mit Titantetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff

Bei den bisherigen Versuchen hat sich das Cyclodiborazan als sehr reaktives Molekül erwiesen: es reagiert mit allen Wasserstoff-tragenden Lösungsmitteln und oxydiert Eisen(0)- und Nickel(0)-Verbindungen.

---

*) Die Umsetzung von $CF_3SN(H)BCl_2$ mit $[(COD)RhCl]_2$ führt nicht zur Identifizierung einheitlicher Produkte.

Deshalb soll in einem weiteren Versuch das Reaktionsverhalten von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in einem wasserstoff-freien Lösungsmittel gegenüber einem in höchster Oxidationsstufe vorliegenden Übergangsmetall untersucht werden.

Vom Titantetrachlorid ist bekannt, daß es als starke Lewis-Säure mit Donormolekülen Addukte bildet. Außerdem besitzt das Titan eine große Affinität zum Stickstoff. So sind u.a. auch verschiedene Aminoborane und Hexamethylborazin als 1 : 1 Additionsverbindungen mit Titantetrachlorid dargestellt worden[138]. Mit Bis(dimethylamino)methylboran reagiert $TiCl_4$ nach Gleichung (46) unter Halogenaustausch zu Dimethylamino-chloromethylboran und Dimethylamino-titantrichlorid[140]:

$$MeB(NMe_2)_2 + TiCl_4 \longrightarrow Me_2NB(Cl)Me + Me_2NTiCl_3 \qquad (46)$$

Kondensiert man zu einer Suspension von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in CCl_4 bei -196°C überschüssiges Titantetrachlorid und läßt unter Rühren langsam erwärmen, so kann bis 35°C keine Reaktion festgestellt werden. Die Lösung bleibt farblos und das eingesetzte Cyclodiborazan wird unverändert zurückgewonnen.

Erwärmt man dagegen die Reaktionspartner in CCl_4 6 Stunden auf 76°C, resultiert unter Chlor-Entwicklung eine dunkelbraun gefärbte Lösung, aus der neben wenig schwarzbraunem Polymerprodukt durch fraktionierte Kondensation im Vakuum Bortrichlorid ($\delta^{11}B = 46{,}49$ ppm, Lit.: 46,5 ppm)[31], überschüssiges Titantetrachlorid und durch Reaktion während des Rückflußkochens mit Schliffett gebildetes $CF_3SN(H)BCl_2$ ($\delta^{11}B = 37{,}8$ ppm, Lit.: 36,8 ppm)[33] gewonnen wird.

3. Beschreibung der Versuche

3.1. Allgemeine Arbeits- und Analysenmethoden

3.1.1. Apparative Hilfsmittel

Für die Versuche standen herkömmliche Glas-Schliffapparaturen zur Verfügung.

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre aus im Fachbereich Chemie der Universität Marburg in Bomben abgefülltem, mit KOH und Phosphorpentoxid getrocknetem Stickstoff durchgeführt, der aufgrund seines wechselnden O_2- und H_2-Gehaltes zur Entfernung des Rest-Sauerstoffs zusätzlich über einen aktivierten BTS-Katalysator geleitet oder ganz durch Reinststickstoff der Fa. Messer-Griesheim, Herborn, ersetzt wurde.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen mit Kalium, Natrium/Blei-Legierung oder $LiAlH_4$ getrocknet und mit Stickstoff gesättigt bzw. nach ORGANIKUM-Vorschriften[132)] gereinigt.

Zur UV-Bestrahlung wurde eine Zwangsumlaufapparatur der Firma Normag mit einem 150 W Quecksilberdampftauchbrenner der Hanauer Quarzlampengesellschaft verwendet.

Die Pyrolyse-Reaktionen wurden in einem Röhrenofen der Fa. Heraeus, Hanau, durchgeführt.

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR: Gitterspektrometer 225 und 475 der Fa. Perkin-Elmer

NMR: T 60 , HA 100 und XL 100 der Fa. Varian

MS: CH 7 der Fa. Varian

Molekulargewichte: Molekulargewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol vorgenommen.

3.1.2. Analysenmethoden

C, H, N : Die CHN-Analysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie im Mikroverfahren mit einer Apparatur der Fa. Heraeus oder durch das Mikroanalytische Laboratorium A. Bernhardt, Elbach, durchgeführt.

Cl, Br : Halogenhaltige Verbindungen wurden nach Wurzschmitt aufgeschlossen und der Halogengehalt argentometrisch mit Hilfe eines Metrohm Potentiographen E 463 bestimmt.

Bor : Bor-Bestimmungen wurden bei der Fa. Bernhardt, Elbach, durchgeführt.

Ni, Pd : Die Metallbestimmungen führte die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie durch.

3.2. Ausgangsverbindungen

BBr_3, BCl_3, n-BuLi, Cl_3CSCl, $Fe(CO)_5$, K_2PdCl_4, NaF, $MeNH_2$, $Ni(CO)_4$, PPh_3, $PdCl_2$, $TiCl_4$, Cp_2TiCl_2 und TPE wurden gekauft.
Cp_2Co [84], $Fe_2(CO)_9$ [70], $Fe_3(CO)_{12}$ [70], $[(C_6H_{11})_3P]_2NiCl_2$ [75], Ph_3PO [76], $[(COD)RhCl]_2$ [77], $Sn(CH_3)_4$ [78] und $(TPE)O_2$ [76] standen zur Verfügung.

$NiCl_2$: Darstellung aus $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und SO_2Cl_2 nach G. Brauer [79]

$MeBBr_2$: Darstellung aus $SnMe_4$ und BBr_3 nach H. Nöth P. Fritz [80]

$MeB(NHMe)_2$: Darstellung aus $MeBBr_2$ und $MeNH_2$ nach H. Nöth und G. Abeler [81]

$MeB(NMeLi)_2$: Darstellung aus $MeB(NHMe)_2$ und n-BuLi nach I. Geisler [89,90]

$(Ph_3P)_2NiCl_2$: Darstellung aus $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und überschüssigem PPh_3 in alkoholischer Lösung [85]

$(TPE)NiBr_2$: Darstellung aus TPE und $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Ethanol nach G. Booth und J. Chatt [86]

$(TPE)PdCl_2$: Darstellung aus K_2PdCl_4 und TPE nach G. Booth und J. Chatt [87]

$(MeCN)_2PdCl_2$: Darstellung aus $PdCl_2$ und überschüssigem MeCN [26]

$Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1{,}5$ Dioxan : Darstellung aus Natrium, Benzophenon und Eisenpentacarbonyl in Dioxan [113]

CF_3SCl : Modifizierte Darstellung aus Cl_3CSCl und NaF nach C.W. Tulloch und D.D. Coffman [114]

In einem 1 l-Dreihalskolben, der ausgerüstet ist mit Tropftrichter, KPG-Rührer, Thermometer und langem Intensivkühler, der über eine Ätherbrücke mit einem auf -78°C gekühlten Auffangkolben verbunden ist, läßt man zu einer Suspension von 230 g NaF in 435 g wasserfreiem Sulfolan langsam unter Rühren 148 ml Cl_3CSCl zutropfen. Dann wird auf 150°C aufgeheizt und ~3 Stunden diese Temperatur konstant gehalten. Währenddessen kon-

densiert das entstehende F_3CSCl (Kp.: -0,7°C) zusammen mit ebenfalls gebildeten CF_3SSCF_3 (Kp.: 34°C) in den Auffangkolben. Wenn das Disulfid schließlich den Kühler flutet, wird dieser mit erwärmtem Wasser (35°C) gekühlt.

Nach beendeter Reaktion wird das Rohprodukt zur Abtrennung des Disulfids über einen langen Intensivkühler, der mit Eiswasser gekühlt wird, in eine mit CO_2/Methanol gekühlte Vorlage destilliert, indem man das Rohprodukt langsam von -15°C auf +10°C erwärmen läßt. Restliches Disulfid entfernt man durch Umkondensieren im Hochvakuum. Um das so erhaltene F_3CSCl (93,2 g) von flüchtigen Verunreinigungen zu säubern, werden diese an der HV bei -50°C so lange vorsichtig abgepumpt, bis eine Gasprobe im IR-Spektrum keine Verunreinigung mehr zeigt.

Ausbeute: 84,6 g F_3CSCl
53,5 % (Lit.: 47 %)

F_3CSNH_2 : Darstellung aus F_3CSCl und NH_3 im Stahlautoklaven nach R. Lorenz[122]. Versuche zur Optimierung der Ausbeute endeten in der explosionsartigen Zerstörung des Reaktionskolbens innerhalb des Temperaturinterwalls -196°C bis -78°C.

$F_3CSN(H)BCl_2$: Darstellung aus F_3CSNH_2 und BCl_3 nach A. Haas und M. Häberlein [33]

$[F_3CSN(Cl)BCl_2]_2$: Darstellung aus $F_3CSN(H)BCl_2$ und Cl_2 mit anschliessender Sublimation nach A. Haas und M. Häberlein [33]

$(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$: Darstellung durch kontrollierte Hydrolyse von $MeB(NHMe)_2$ in Toluol.

Da vom $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$[63] bisher weder IR-, MS-, ^1H-NMR- noch ^{11}B-NMR-Daten bekannt geworden sind, sollen diese hier aufgeführt werden:

Die Banden des IR-Spektrum einer Polyöl/Nujol-Verreibung werden in Tab.(17) den IR-Banden von Methylboroxin und Methylamin gegenübergestellt.

Auch im IR-Spektrum einer gesättigten Chloroform-d_1-Lösung von $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$ treten drei Banden im $\nu(NH_2)$-Bereich bei 3325(st), 3229(st) und 3120(sst) cm^{-1} und zwei Banden im $\delta(NH_2)$-Bereich bei 1616(st) cm^{-1} und 1592(m) cm^{-1} auf, was auf ein Molekül mit sehr niedriger Symmetrie schließen läßt. Bei Übergangsmetall-Komplexen mit Methylamin als Ligand werden im $\nu(NH_2)$-Bereich des IR-Spektrums ebenfalls immer drei Banden gefunden und die dritte Bande als 1.Oberton der $\delta(NH)$-Schwingung, verstärkt durch Fermi-Resonanz, erklärt[147].

Das Massenspektrum des Trimethylboroxin-Methylamins (Tab.18) zeigt keinen Molekülpeak, da das Molekül im Gaszustand unter den Aufnahmebedingungen (25°C, 70 eV) völlig dissoziiert ist.Statt dessen erhält man in guter Übereinstimmung mit dem Massenspektrum des Trimethylboroxins[125] dessen Molekülpeak und Abbaureihe sowie zusätzlich den Molekülpeak für Methylamin.

Tab.(17): IR-Absorptionsbanden von $(-BMe-O-)_3$[123], $MeNH_2$[124] und $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$. (Polyöl/Nujol; CsJ-Platten; *sehr breite, unaufgelöste Banden) [s.S.76]

$(-BMe-O-)_3$ (cm^{-1})	Zuordnung	$MeNH_2$ (cm^{-1})	Zuordnung	$(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$ (cm^{-1})
		3427	$\nu_{as}(NH_2)$	3255 (st)
		3361	ν_s (NH_2)	3183 (st)
				3105 (st)
				3013 (m)
3015 (st)	ν_{as}(Me)	2985	ν_{as}(Me)	2989 (m)
2947 (m)	ν_s (Me)	2961	ν_s (Me)	2978 (st)
		2820	ν_s (Me)	2910 (Sch)
		1623	δ_s (NH_2)	1621 (m)
				1592 (m)
		1485	δ_{as}(Me)	1475 (st)*
		1473	δ_s (Me)	
		1455	τ (NH_2)	
		1430	δ_s (Me)	
1384 (sst)	ν(BO),E'			1372 (st)*
1323 (m)	δ_s(Me)			1345 (sst)*
				1285 (Sch)
				1274 (sst)
1226 (sst)	ν(Ring),E'			1244 (sst)
		1195	γ (Me)	1161 (Sch)
		1130	γ (Me)	1149 (st)
				1074 (Sch)
		1044	ν (CN)	1062 (st)
919 (st)	ρ(BMe)			987 (sst)
892 (m)				900 (st)
783 (m)	ν(BC),E'			813 (m)
		780	γ (NH_2)	798 (m)
				739 (st)
				686 (Sch)
				672 (m)
570 (st)	γ(Ring),A_2''			569 (m)
459 (m)	γ(BC),A_2''			464 (m)
440 (sst)	δ(Ring),E'			442 (m)
				328 (m)
				312 (Sch)
				280 (s)
		264	τ (NH_2)	273 (s)

m/e	$(-BMe-O-)_3$ I_{rel} (%)	$(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$ I_{rel} (%)	Zuordnung
126	12,62	11,41	
125	9,80	8,59	$C_3H_9B_3O_3^+$
124	2,79	1,43	
111	100,00	100,00	
110	75,55	75,47	$C_2H_6B_3O_3^+$
109	19,57	16,21	
108	1,87	< 1	
84	1,72	< 1	
83	1,27	< 1	
69	30,79	19,60	$MeB_2O_2^+$
68	21,67	12,05	$CH_2B_2O_2^+$
67	5,64	1,08	
55	8,10	3,83	CBO_2^+
54	4,02	< 1	
53	2,63	< 1	
44	0,46	4,88	HBO_2^+
43	13,05	1,84	BO_2^+
42	8,43	2,70	$MeBO^+$
41	11,60	1,12	CH_2BO^+
40	6,57	< 1	
39	3,63	< 1	
38	1,30	< 1	
37	1,73	< 1	
31	0,11	17,07	$MeNH_2^+$
30	0,08	25,92	$MeNH^+$

Tab.(18): Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von $(-BMe-O-)_3$[125] und $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$

Die ^{11}B-NMR Spektren von $(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$, aufgenommen in Toluol, Deuterochloroform und Wasser, zeigen trotz geringfügiger Unterschiede in der chemischen Verschiebung jeweils nur ein Signal für alle drei Boratome, so daß die Modellvorstellung von E. Wiberg[63], der eine chinonähnliche Struktur vorgeschlagen hatte, dahingehend revidiert werden sollte, daß das Methylamin nicht an ein Boratom sondern gleichmäßig an alle drei Boratome koordiniert ist. Somit wäre das Methylamin fluktuierend über dem ebenen B-O-Sechsring[126] angeordnet und erhöht die Elektronendichte an allen drei Boratomen gleichmäßig.
Die Hochfeldverschiebung gegenüber dem freien Ring beträgt 9,3 ppm.

	chem.Verschiebung $\delta^{11}B$ / ppm	Lösungs-mittel
$(\text{-BMe-O-})_3$	32,2	---
$(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$	24,9	H_2O
$(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$	22,9	$CDCl_3$
$(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$	21,2	C_6H_5Me

Tab.(19): ^{11}B-spektroskopische Daten von $(\text{-BMe-O})_3 \cdot NH_2Me$ in verschiedenen Lösungsmitteln im Vergleich zu $(\text{-BMe-O-})_3$[31] (Standard: $BF_3 \cdot OEt_2$)

Die unterschiedliche chemische Verschiebung in den drei Lösungsmitteln beruht einmal auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen vom Lösungsmittel (H_2O) zu den Ring-Sauerstoff-Atomen und damit verbundener Elektronenverarmung der B-O-Bindung, zum anderen auf dem ASIS-Effekt[127] des Toluols, der zu einer leichten hypsochromen Verschiebung des $\delta^{11}B$-Signals führt.

Tieftemperaturmessungen bei -54,8°C ergeben eine sehr starke Verbreiterung des Signals mit einem Maximum bei ca. 0 ppm, einem Bereich, der für vierbindiges Bor charakteristisch ist. Eine Aufspaltung der Signale bei noch tieferer Temperatur in einem anderen Lösungsmittel ist wegen der zu geringen Löslichkeit der Substanz unter diesen Bedingungen nicht zu erreichen.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum, aufgenommen in CD_2Cl_2 bei 25°C, zeigt jeweils ein scharfes Singulett für die B-Me- bzw. N-Me-Protonen [$\delta^{1}H = 0,04$ ppm (B-Me) bzw. 2,37 ppm (N-Me)] und ein breites Signal für die N-H_2-Proton ($\delta^{1}H = 4,08$ ppm) in Verhältnis 9 : 3,0 : 1,9. Auch dieses Ergebnis ist, wie schon das ^{11}B-NMR-Signal, in Übereinstimmung mit einer fluktuierenden Anordnung des Methylamins über dem Methylboroxin.

	δ/ppm	Zuordnung	rel.Int.
$(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$ in CD_2Cl_2	0,04	B-Me	9,0
	2,37	N-Me	3,0
	4,08	N-H	1,9
$(\text{-BMe-O-})_3$ in CCl_4	0,38	B-Me	--

Tab.(20): ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten von $(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$ im Vergleich zu $(\text{-BMe-O-})_3$[31] (gegen TMS)

Zur Bestimmung der Rotationsbarriere werden Tieftemperaturmessungen durchgeführt, die bei -50°C auf Grund der Löslichkeit eine natürliche Grenze finden. Trotzdem zeigt die Verbreiterung des Signals der Bormethylgruppe von ca. 1,8 Hz bei 25°C auf 22 Hz bei -50°C in $CDCl_3$

- die Stickstoffmethylgruppe zeigt diese Verbreiterung nicht, so daß als mögliche Ursache die Viskositätsänderung des Lösungsmittels ausgeschlossen werden kann - eine deutliche Verlangsamung der Rotation der Methylamingruppe an.

Somit resultiert aus Analysen, MS-, IR-, ^{11}B-NMR- und ^{1}H-NMR-Spektren folgender Stukturvorschlag:

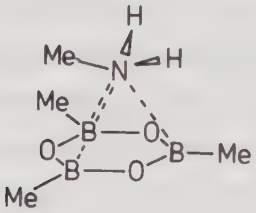


Abb.(20): Strukturvorschlag für $(\text{-BMe-O-})_3 \cdot NH_2Me$

3.3. Beschreibung der Versuche

Versuch 1: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ in Petrolether unter UV-Bestrahlung.

Ansatz: 2,71 g $MeB(NHMe)_2$ (31,5 mMol)
30,6 ml $Fe(CO)_5$ (Überschuß)

In einer Bestrahlungsapparatur wurden 30,6 ml $Fe(CO)_5$ in 500 ml Petrolether mit einer UV-Lampe bestrahlt, bis sich orangerote Kristalle von $Fe_2(CO)_9$ gebildet hatten. Unter Rühren - ohne weitere Bestrahlung - erfolgte langsame Zugabe von 2,71 g $MeB(NHMe)_2$ in 50 ml Petrolether.

Dabei färbte sich die zu Beginn gelbe Lösung dunkelbraun, schließlich tiefgrün. Dann wurde 33 Stunden bestrahlt, bis die Gasentwicklung (CO und NH_2Me) zum Stillstand gekommen war.

Vom gelbbraunen Filtrat wurde ein dunkelbrauner Rückstand abgefrittet und mit Benzol ausgewaschen. Dabei resultierte hauptsächlich IR-spektroskopisch identifiziertes $Fe_2(CO)_9$ und eine dunkelrote Lösung, aus der durch mehrmaliges Umfällen aus Benzol/Petrolether bei -25°C wenige mg eines rotvioletten, schwach borhaltigen Feststoffs isoliert wurden, der in Benzol, THF und Methanol mit dunkelroter Farbe löslich, in Petrolether unlöslich war. Beim Versuch, das Lösungsmittel im Vakuum völlig abzuziehen, zersetzte sich die Substanz und war anschließend nicht mehr in Lösung zu bringen.

Aus ^1H-NMR- und IR-Untersuchungen folgte,daß die dunkelrote Lösung wahrscheinlich Folgeprodukte der Reaktion von $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ mit der harten Base $MeNH_2$ enthielt,wie z.B. die polynuclearen Anionen $[Fe_3(CO)_{11}]^{2-}$, $[Fe_3H(CO)_{11}]^{2-}$. Mehrfache Versuche, ein einheitliches Reaktionsprodukt zu isolieren, verliefen ergebnislos.

Von dem gelbbraunen Filtrat wurde bei 0°C und 15 Torr das Lösungsmittel und restliches $Fe(CO)_5$ abgezogen. Die anschließende Aufarbeitung ergab hauptsächlich $Fe_2(CO)_9$ und $(-BMe-NMe-)_3$ neben wenig $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$, die durch IR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden.

Versuch 2: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe(CO)_5$ bei 100-300°C

Ansatz: 0,809 g $MeB(NHMe)_2$ (9,41 mMol)
3,64 g $Fe(CO)_5$ (18,58 mMol)

Durch ein mit Hilfe eines Röhrenofens auf 300°C aufgeheiztes Quarzrohr, das im ersten Drittel zur Verwirbelung des Gasstromes mit Quarzgut beschickt und mit einer auf -196°C gekühlten Falle verbunden war, wurde mittels eines kräftigen N_2-Stromes ein Gemisch aus 0,809 g $MeB(NHMe)_2$ und 3,64 g $Fe(CO)_5$ geleitet.
Sofort bildeten sich im Quarzrohr ein Eisenspiegel und Eisenkristalle. Daraufhin wurde die Temperatur bis auf 100°C reduziert. Der austretende Stickstoffstrom war mit gebildetem $MeNH_2$ durchsetzt, das durch Farbreaktion mit angefeuchtetem Indikatorpapier und sein IR-Spektrum identifiziert wurde. Nach insgesamt 6 Stunden war die Reaktion beendet und die Kühlfalle wurde langsam aufgetaut. Zuerst entwich $MeNH_2$ als stark basisch reagierendes Gas. Bei 25°C blieben 1,517 g einer leicht gelben Lösung übrig, deren Aufarbeitung im HV unumgesetztes $MeB(NHMe)_2$ und $Fe(CO)_5$ (IR-spektroskopisch identifiziert) ergab. Im Quarzrohr hatten sich außer einem Eisenspiegel und großen, stark metallisch glänzenden Eisenkristallen nur lange, farblose Nadeln von $(-BMe-NMe-)_3$ gebildet (IR-spektroskopisch nachgewiesen durch Vergleich mit einer authentischen Probe).

Versuch 3: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe_3(CO)_{12}$ bei 200°C

Ansatz: 1,271 g $MeB(NHMe)_2$ (14,78 mMol)
0,403 g $Fe_3(CO)_{12}$ (0,80 mMol)

Durch ein mittels eines Röhrenofens auf 200°C aufgeheiztes Quarzrohr, das zur Verwirbelung des Gasstromes im ersten Drittel mit Quarzgut gefüllt war, wurden mit einem N_2-Strom 1,271 g $MeB(NHMe)_2$ in eine mit Eiswasser gekühlte Vorlage geblasen, die mit einer Lösung von 0,403 g $Fe_3(CO)_{12}$ in 25 ml Toluol beschickt war. Während der Reaktion konnte in dem austretenden N_2-Strom $MeNH_2$ (stark basische Reaktion mit angefeuchtetem Indikatorpapier und IR-Spektrum) nachgewiesen werden. Nach 2,5 Stunden war alles $MeB(NHMe)_2$ durchgeblasen; es wurde noch 1 Stunde bei 0°C nachgerührt. Im Gaseinleitungsrohr hatten sich wenige farblose Kristalle von $(-BMe-NMe-)_3$ (IR-spektroskopisch nachgewiesen) abgeschieden. Nach dem von der tiefdunkelgrünen Lösung bei 0°C im HV alles Flüchtige abkondensiert worden war, blieben 0,328 g schwarzes Pulver zurück, die IR-spektroskopisch als unumgesetztes $Fe_3(CO)_{12}$, vermengt mit wenig pyroforem Eisen, identifiziert wurden (81,4 %).
In dem leicht gelb gefärbten Kondensat war neben dem Lösungsmittel und wenig $Fe(CO)_5$ (IR-spektroskopisch identifiziert) nur nicht umgesetztes $MeB(NHMe)_2$ nachzuweisen, dessen Hydrolyse $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$ ergab (IR-, MS-, ^{11}B-NMR- und ^1H-NMR-Spektren).

Analysen: $C_4H_{14}B_3NO_3$ (125,53)

	C	H	N
ber.:	30,67	9,01	8,94
gef.:	31,62	9,02	9,44

Versuch 4: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $Fe_3(CO)_{12}$ in Toluol bei 110°C

Ansatz:	0,512 g	$MeB(NHMe)_2$	(5,93 mMol)
	0,507 g	$Fe_3(CO)_{12}$	(1,00 mMol)

Zu einer tiefgrünen Lösung von 0,507 g $Fe_3(CO)_{12}$ in 20 ml Toluol wurden unter Rühren 0,512 g $MeB(NHMe)_2$ in 5 ml Toluol getropft und 30 Stunden gerührt. Da ein ^{11}B-NMR-Spektrum keine Reaktion anzeigte, wurde die Lösung unter Rückfluß gekocht. Dabei entwickelten sich wenige Gasblasen; die kondensierende Lösung war gelb gefärbt. Nach 9 Stunden wurde heiß von 0,145 g schwarzem, pyroforem Eisenpulver (85,9% bezogen auf $Fe_3(CO)_{12}$) abgefrittet. In dem gelbbraunen Filtrat wurden ^{11}B-NMR- und ^1H-NMR-spektroskopisch unumgesetztes $MeB(NHMe)_2$ und ca. 15% $(\text{-BMe-NMe-})_3$ und, durch ein Lösungs-IR-Spektrum, $Fe(CO)_5$ nachgewiesen.

Versuch 5: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit trans-$[(MeCN)_2PdCl_2]$

Ansatz:	7,78 g	$MeB(NHMe)_2$	(90,50 mMol)
	1,62 g	$(MeCN)_2PdCl_2$	(6,24 mMol)

1,62 g $(MeCN)_2PdCl_2$ wurden 2 Stunden in 10 ml $MeB(NHMe)_2$ gerührt. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von gelbgrün nach weiß-grau. Nachdem alles Flüchtige (überschüssiges $MeB(NHMe)_2$ und MeCN) im Vakuum abgezogen war, verblieb ein fast farbloser Rückstand, der 15 Stunden in 50 ml Petrolether gerührt, abgefrittet, dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und im HV getrocknet wurde. Durch Aufarbeiten der Waschlösung konnten ca. 0,9 g reines $(\text{-BMe-NMe-})_3$ (5,46 mMol; 262,7% bezogen auf eingesetztes $(MeCN)_2PdCl_2$) isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Zurück blieben 2,04 g leicht verunreinigtes $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ (IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert; außerdem fällt mit $AgNO_3$ in wässriger oder methanolischer Lösung sofort AgCl aus), aus dem durch Extraktion mit MeOH/Toluol ca. 50 mg eines Gemisches aus $(-BMe-NMe-)_3$ und $(-BMe-O-)_3 \cdot NH_2Me$ und mit CH_2Cl_2 ca. 180 mg $(MeNH_2)_2PdCl_2$, die jeweils IR-spektroskopisch identifiziert werden konnten, gewonnen wurden.

Ausbeute: 1,81 g $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ (93,8% bezogen auf $(MeCN)_2PdCl_2$)

Versuch 6: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit trans-$[(MeCN)_2PdCl_2]$ in Toluol

Ansatz:	4,66 g	$MeB(NHMe)_2$	(54,30 mMol)
	2,63 g	$(MeCN)_2PdCl_2$	(10,13 mMol)

Zu einer Suspension von 2,63 g $(MeCN)_2PdCl_2$ in 800 ml Toluol wurden bei 0°C während 2 Stunden 4,66 g $MeB(NHMe)_2$ in 50 ml Toluol getropft.
Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von dunkelbraun nach beige. Es wurde noch 1 Stunde bei 0°C nachgerührt, dann von Ungelöstem abgefrittet, mit 80 ml Petrolether gewaschen und im HV getrocknet.
Eine IR-spektroskopische Untersuchung des beigen Rückstandes ergab die Bildung von trans-$[(MeNH_2)_2PdCl_2]$ neben unumgesetztem Ausgangsmaterial. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde der Rückstand mit dem gelben Filtrat vereinigt und weitere 24 Stunden bei 25°C gerührt. Dabei löste sich das braune Ausgangsmaterial immer mehr, und es bildete sich ein hellgelber Niederschlag, der abgefrittet, zweimal mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde: 2,37 g hellgelbes, uneinheitliches trans-$[(MeNH_2)_2PdCl_2]$.

Aus dem blaßgelben Filtrat wurden durch Einengen ca. 450 mg $(-BMe-NMe-)_3$ neben wenigen mg $(MeNH_2)_2PdCl_2$ gewonnen (durch IR-Spektrum identifiziert).

Zur Reinigung wurde der Rückstand mehrmals mit $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und Petrolether ausgewaschen und aus heißem H_2O fraktioniert umkristallisiert. Es resultierten 1,54 g (63,5% bezogen auf eingesetztes $(MeCN)_2PdCl_2$) tiefgelbes trans-$[(MeNH_2)_2PdCl_2]$, das durch IR-, MS-Spektren und CHN-Analyse charakterisiert wurde.

Analysen: $C_2H_{10}Cl_2N_2Pd$ (239,422)

	C	H	N	Cl
ber.:	10,03	4,21	11,70	29,61
gef.:	10,35	4,25	11,97	29,62

Aus den vereinigten CH_2Cl_2-Waschlösungen konnten durch Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/Petrolether 320 mg gelbes $[Me_2C=NB(NHMe)_2]PdCl_2$ isoliert werden, das trotz mehrfachen Umkristallisierens nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte. $\delta^{11}B = 32,0$ ppm.

Analysen: $C_5H_{14}BCl_2N_3Pd$ (304,305)

	C	H	N	Cl
ber.:	19,73	4,63	13,81	23,30
gef.:	21,65	5,39	10,42	23,04

Versuch 7: Darstellung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$

Ansatz: 9,52 g $MeB(NHMe)_2$ (110,75 mMol)
1,44 g $(MeCN)_2PdCl_2$ (5,55 mMol)

Auf 1,44 g $(MeCN)_2PdCl_2$ wurden bei -196°C 9,52 g $MeB(NHMe)_2$ aufkondensiert und anschließend bei -60°C 50 Stunden gerührt. Danach kondensierte man bei -15°C das überschüssige $MeB(NHMe)_2$ zusammen mit freigesetztem MeCN im Vakuum vom Reaktionsgemisch ab. Es blieben 1,918 g gelbes $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ (98,9% bezogen auf eingesetztes $(MeCN)_2PdCl_2$) zurück.

Analysen: $C_6H_{22}B_2Cl_2N_4Pd$ (349,198)

	C	H	N	Cl	Pd
ber.:	20,63	6,35	16,04	20,30	30,47
gef.:	20,10	6,75	15,91	20,14	30,53

Versuch 8: Umsetzung von $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ mit $MeBBr_2$

Ansatz (a): 0,343 g $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ (0,98 mMol)
0,176 g $MeBBr_2$ (0,95 mMol)

Bei -70°C wurden 0,343 g $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ in 50 ml Et_2O aufgeschlämmt und 0,176 g $MeBBr_2$ in 30 ml Et_2O langsam unter Rühren zugetropft. Nach 60 Stunden Rühren ließ man die Temperatur auf -20°C ansteigen; dann wurde abgefrittet. Es konnten 0,372 g leicht verunreinigtes $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ (108,4%) wiedergewonnen werden. Aus der Mutterlauge wurden geringe Mengen eines gelb-braunen Pulvers isoliert und IR-spektroskopisch als $(MeNH_2)_2PdBr_2$ identifiziert.

Ansatz (b): 0,590 g $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ (1,69 mMol)

0,626 g $MeBBr_2$ (3,36 mMol)

0,59 g $[MeB(NHMe)_2]_2PdCl_2$ wurden in 50 ml Et_2O bei -10°C zu einer hellgelben Suspension aufgeschlämmt und innerhalb von 3 Stunden 0,313 g $MeBBr_2$ in 30 ml Et_2O unter Rühren zugetropft. Dann ließ man langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Nach 14 Stunden war die Lösung rotbraun. Von einem orangefarbenen Niederschlag wurde abgefrittet, 3mal mit je 40 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet: 0,562 g orangefarbenes Pulver (95,1%), das laut IR-Spektrum mit der Ausgangsverbindung identisch war. Es wurde erneut in 70 ml Et_2O aufgeschlämmt und mit weiteren 0,31 g $MeBBr_2$ in 50 ml Et_2O versetzt. Nach 3 Stunden war die Lösung tiefdunkelrot, nach nochmals 12 Stunden Rühren mittel- bis dunkelbraun. Der Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet: 0,627 braunes, uneinheitliches Pulver, in dem qualitativ Bor nachgewiesen wurde und dessen IR-Spektrum im Vergleich zur Ausgangsverbindung nahezu unverändert blieb.

Analysen: (a) $[MeB(NHMe)_2]_2PdClBr$ (393,654)

(b) $[MeB(NHMe)_2]_2PdBr_2$ (438,110)

	C	H	Br	N	Cl
(a) ber.:	18,31	5,63	20,30	14,23	9,01
(b) ber.:	16,45	5,06	36,48	12,78	----
gef.:	12,18	4,08	36,58	9,25	10,75

Versuch 9: Darstellung von $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$

Ansatz: 3,89 g $MeB(NHMe)_2$ (45,25 mMol)

1,38 g $PdCl_2$ (7,78 mMol)

1,38 g $PdCl_2$ wurden in 5 ml $MeB(NHMe)_2$ drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen hellte sich die anfänglich dunkelbraune Farbe der Suspension immer mehr auf und war schließlich farblos. Überschüssiges $MeB(NHMe)_2$ wurde dann zusammen mit einem Teil des gebildeten $(-BMe-NMe-)_3$ von dem Reaktionsgemisch im HV bei 0^oC abgezogen. Das farblose Rohprodukt wurde 3 Tage mit 50 ml Petrolether, dann weitere 2 Tage mit 100 ml Petrolether ausgewaschen. Aus diesen Lösungen wurden 2,394 g kristallines $(-BMe-NMe-)_3$ gewonnen [96,2% bezogen auf eingesetztes $MeB(NHMe)_2$].

Analysen: $C_6H_{18}B_3N_3$ (164,664)

	C	H	N
ber.:	43,75	11,01	25,51
gef.:	43,74	10,80	24,63

Als Rückstand verblieben 2,30 g hellbeiges Pulver, die mit 40 ml THF 40 Stunden, dann viermal mit je 50 ml CH_2Cl_2 gerührt wurden. Aus den vereinigten gelben CH_2Cl_2-Lösungen konnten durch Einengen im Vakuum auf 15 ml und Ausfällen mit 40 ml Petrolether ca. 0,03 g hellgelbes $(MeNH_2)_2PdCl_2$ isoliert und MS- und IR-spektroskopisch charakterisiert werden:

Analysen: $C_2H_{10}Cl_2N_2Pd$ (239,422)

	C	H	N
ber.:	10,03	4,21	11,70
gef.:	13,09	4,41	11,66

Der farblose Rückstand bestand aus mit cis-$[(MeNH_2)_2PdCl_2]$ verunreinigten $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ (2,22 g: 94,6% bezogen auf eingesetztes $PdCl_2$).

Analysen: $C_4H_{20}Cl_2N_4Pd$ (301,538)

	C	H	N	Cl	Pd
ber.:	15,93	6,68	18,58	23,51	35,28
gef.:	15,99	5,48	15,01	21,38	38,3

Durch Behandeln mit heißem H_2O ließ es sich völlig in gelbe Nadeln von trans-$[(MeNH_2)_2PdCl_2]$ überführen (IR-spektroskopisch charakterisiert). Reines $[Pd(CH_3NH_2)_4]Cl_2$ konnte mit wenig eiskaltem Wasser herausgewaschen werden. Es kristallisierte dann in blaß grün-gelben Prismen mit Kristallwasser, das sich im Ölpumpenvakuum entfernen ließ.

Analysen: $C_4H_{20}Cl_2N_4Pd$ (301,538)

	C	H	N	Cl
ber.:	15,93	6,68	18,58	23,51
gef.:	15,24	6,18	17,52	24,40

Durch Lösen in H_2O und Reaktion mit 2n heißer HCl-Lösung ließ sich $[Pd(MeNH_2)_4]Cl_2$ quantitativ in das rote $[MeNH_3]_2[PdCl_4]$ überführen (IR-spektroskopisch durch die $\nu(PdCl_4)$ bei 338(sst) cm^{-1} identifiziert. Lit.: 330(st) cm^{-1} 58,67)).

Analysen: $C_2H_{12}Cl_4N_2Pd$ (312,344)

Cl: 45,49 (gef.) ; 45,40 (ber.)

Versuch 10: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $PdCl_2$ bei 200°C

Ansatz:	3,307 g	$PdCl_2$	(18,65 mMol)
	1,31 g	$MeB(NHMe)_2$	(15,24 mMol)

In einem mittels eines Röhrenofens auf 250°C aufgeheizten und mit einer auf -196°C gekühlten Falle verbundenen Quarzrohr wurden 3,307 g $PdCl_2$ vorgelegt und in einem N_2-Strom langsam 1,31 g $MeB(NHMe)_2$ darübergeblasen. Nach 90 Minuten begann das $PdCl_2$ sich zu zersetzen und an der Oberfläche schwarz zu werden. Da sich in der Kühlfalle aber noch keine Reaktionsprodukte angesammelt hatten, wurde die Temperatur allmählich bis auf 100°C gesenkt.

Nach beendeter Reaktion konnten nur 0,798 g unumgesetztes $MeB(NHMe)_2$ neben $MeNH_2$ in der Kühlfalle sowie $(-BMe-NMe-)_3$, Pd-Metall und wenig unumgesetztes $PdCl_2$ im Quarzrohr identifiziert werden (^1H-, ^{11}B-NMR-, IR-Spektroskopie).

Versuch 11: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit $NiCl_2$

Ansatz:	3,05 g	$MeB(NHMe)_2$	(35,48 mMol)
	1,96 g	$NiCl_2$	(15,15 mMol)

1,96 g $NiCl_2$ wurden in 3,05g $MeB(NHMe)_2$ 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die zu Beginn braun-gelbe Suspension hellte sich dabei langsam auf. Zur Entfernung des überschüssigen $MeB(NHMe)_2$ wurde alles Flüchtige im Hochvak. abgezogen und anschließend fraktioniert kondensiert: 2,692 g $MeB(NHMe)_2$ (88,3%) konnten unverändert wiedergewonnen werden; außerdem als Reaktionsprodukt 0,13 g $(-BMe-NMe-)_3$, die sich IR-spektroskopisch identifizieren ließen.

Der hellbraune Rückstand wurde mit 20 ml Petrolether, dann mit 30 ml Toluol gerührt, abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet: 1,982 g gelbes Pulver,bestehend aus unumgesetzten $NiCl_2$ und $NiCl_2 \cdot xNH_2Me$ (x =2,4), wie aus dem IR-Spektrum ersichtlich war.

Analysen: a) $NiCl_2$ (129,616)

b) $NiCl_2 \cdot 2\,NH_2Me$ (191,732)

	Cl
a) ber.:	54,70
b) ber.:	36,98
gef.:	50,23 ≙ 25,2% $NiCl_2 \cdot 2\,NH_2Me$

Versuch 12: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit Cp_2Co bei 450°C

Ansatz: 1,050 g $MeB(NHMe)_2$ (12,21 mMol)

0,956 g Cp_2Co (5,05 mMol)

Durch ein auf 450°C erwärmtes Quarzrohr, in dem zur Verwirbelung des Gasstromes Quarzgut aufgeschichtet war, wurden mit einem N_2-Strom 1,050 g $MeB(NHMe)_2$ in eine Lösung von 0,956 g Cp_2Co in 25 ml Toluol, die mit Eiswasser gekühlt und gerührt wurde, eingeleitet. Dabei konnte in dem austretenden N_2-Strom gebildetes $MeNH_2$ durch Reaktion mit angefeuchtetem Indikatorpapier nachgewiesen werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde alles Flüchtige im Hochvak. abgezogen. Zurück blieben 0,952 g blauschwarzes Cp_2Co (99,6%), das IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte.

Aus dem Quarzrohr wurden vor und hinter der Heizzone 0,227 g kristallines $(\text{-BMe-NMe-})_3$ isoliert, das durch MS- und IR-Spektren charakterisiert wurde.
Das restliche $MeB(NHMe)_2$ konnte in dem Kondensat neben dem Lösungsmittel durch sein ^1H-NMR-Spektrum wiedergefunden werden.
Auch Temperaturerhöhung der gerührten Cp_2Co/Toluol-Lösung auf Raumtemperatur bzw. 80°C änderten am Ergebnis nichts.

Versuch 13: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit Cp_2Co bei 110°C in Toluol

Ansatz:	2,05 g	$MeB(NHMe)_2$	(23,84 mMol)
	1,91 g	Cp_2Co	(10,11 mMol)

1,91 g Cp_2Co wurden mit 2,05 g $MeB(NHMe)_2$ in 80 ml Toluol 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Eine Gasentwicklung konnte dabei nicht beobachtet werden. Dann wurde heiß abgefrittet und in der Lösung unverändertes $MeB(NHMe)_2$ an Hand des ^{11}B-NMR-Spektrums gefunden. Nach nochmaligem 24-stündigem Refluxieren wurde von 0,228 g tiefblauem, borhaltigem Pulver abgefrittet, das folgende CHN-Werte ergab:

Analysen:	C	H	N
gef.:	46,20	4,43	3,31

und sich massenspektroskopisch als mit wenig $\text{(-BMe-O-)}_3 \cdot NH_2Me$ verunreinigtes Cp_2Co erwies.
Nachdem von dem tiefblauen Filtrat nicht umgesetztes $MeB(NHMe)_2$ und das Lösungsmittel abkondensiert waren, konnten 1,660 g Cp_2Co (86,9%) unverändert wiedergewonnen werden.

Analysen: $C_{10}H_{10}Co$ (189,123)

	C	H
ber.:	63,51	5,33
gef.:	63,05	5,95

Das Massenspektrum zeigte eine geringe Verunreinigung durch entstandenes $(-BMe-NMe-)_3$.

Versuch 14: Umsetzung von $MeB(NHMe)_2$ mit Cp_2Co bei 160°C in Diglyme

Ansatz: 1,167 g $MeB(NHMe)_2$ (13,57 mMol)
0,934 g Cp_2Co (4,94 mMol)

In 180 ml Diglyme wurden 0,934 g Cp_2Co und 1,167 g $MeB(NHMe)_2$ auf 80°C erhitzt, dann die Temperatur allmählich auf 140°C, schließlich auf 160°C erhöht und 12 Stunden beibehalten. Eine Gasentwicklung konnte währenddessen nicht beobachtet werden. Am Kolbenrand hatte sich ein schwarzer Feststoff abgesetzt. Ein von der Lösung aufgenommenes ^{11}B-Spektrum zeigte nur unverändertes $MeB(NHMe)_2$.
Von 0,282 g polymerem, schwarzem, borhaltigem Pulver, das an der Luft rauchte, wurde abgefrittet:

Analysen:

	C	H	N
gef.:	52,37	4,91	1,27

IR-, ^{1}H- und ^{11}B-NMR-Spektren trugen nicht zur Aufklärung bei. Von dem Filtrat wurden unverändertes $MeB(NHMe)_2$ und das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert und der schwarze, pulvrige Rückstand (0,836 g, 89,5%) IR-spektroskopisch als leicht verunreinigtes Cp_2Co identifiziert, das durch Sublimation im Hochvakuum bei 50°C gereinigt werden konnte. Dabei blieben wenige mg eines schwarzen,borhaltigen Pulvers zurück, das in gebräuchlichen organischen Solventien schwer- bis unlöslich war, in Diglyme ein schwaches ^{11}B-NMR-Signal bei $\delta^{11}B = 6,1$ ppm und in MeOH bei $\delta^{11}B = \sim 0$ ppm zeigte,in letzterem Fall aber mit dem Lösungsmittel reagierte, wie das Anwachsen eines zweiten Signals bei $\delta^{11}B = 26,8$ ppm nach 1 Stunde bzw. 10 Tagen zeigte.

Versuch 15: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)NiBr_2$

Ansatz:	44,3 ml	einer 0,225 molaren Lösung von $MeB(NMeLi)_2$	
		in Ether	(9,96 mMol)
	5,60 g	$(TPE)NiBr_2$	(9,07 mMol)

Zu einer Suspension von 5,6 g $(TPE)NiBr_2$ in 600 ml Ether wurden bei Raumtemperatur 44,3 ml einer frisch hergestellten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O/Petrolether getropft. Nach dreitägigem Rühren war die überstehende Lösung zwar schwach braun gefärbt, eine vollständige Umsetzung jedoch noch nicht eingetreten. Deshalb wurde die Reaktionslösung 30 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann von Ausgefallenem abgefrittet. Das metallisch glänzende,gelbe Filtrat engte man im Vakuum zur Trockne ein und extrahierte mit 100 ml Et_2O verunreigtes, gelbes $(TPE)_2Ni$, das zur weiteren Reinigung mit Petrolether gewaschen wurde.

Analyse: $(TPE)_2Ni$; $C_{52}H_{48}NiP_2$ (855,56)

	C	H	Br	Ni	P
ber.:	73,00	5,65	---	6,86	14,48
gef.:	66,03	5,50	4,8	6,49	9,80

Aus ^{1}H-NMR-, IR- und massenspektroskopischen Untersuchungen ließ sich die Substanz als $(TPE)_2Ni$ identifizieren, verunreinigt mit $(TPE)NiBr_2$ und $(TPE)O_2$. Aus dem abgefritteten, borhaltigen Rückstand wurde mit 250 ml CH_2Cl_2 weiteres unumgesetztes, rotes $(TPE)NiBr_2$ und mit Dioxan/H_2O ausgefallenes LiBr herausgelöst.
Der borfreie, blaß grüne, wasserhaltige Rückstand (1,198 g) bestand aus elementarem Ni und $(TPE)O_2$, wie aus Analysen, IR- und Massenspektren hervorging.

Analysen: $(TPE)O_2$, $C_{26}H_{24}O_2P_2$ (430,424) ; [+ Ni]

	C	H	Br	Ni
ber.:	72,55	5,62	-	---
gef.:	42,48	4,21	0	19,56

Versuch 16: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(Ph_3P)_2NiCl_2$

Ansatz:	13,3 ml	einer 0,225 molaren Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Ether	(2,99 mMol)
	1,93 g	$(Ph_3P)_2NiCl_2$	(2,96 mMol)

Zu einer Lösung von 1,93 g $(Ph_3P)_2NiCl_2$ in 400 ml Benzol wurden langsam unter Rühren 13,3 ml einer frisch bereiteten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O/Petrolether getropft. Dabei änderte sich die ursprünglich blauschwarze Farbe nach dunkelbraun. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde von ausgefallenem LiCl, das durch Flammenfärbung und AgCl-Fällung nachgewiesen werden konnte, und einem Bor und Nickel enthaltenden Polymeren abgefrittet, das Lösungsmittel im Vakuum zu 90% abgezogen und langsam mit 50 ml Petrolether versetzt. Da kein Niederschlag zu beobachten war, wurde im Hochvak. zur Trockne eingeengt und mit 100 ml Petrolether aufgenommen. Dabei blieb ein hellbrauner Feststoff ungelöst, der abgefrittet und mit Petrolether gewaschen wurde bis das Lösungsmittel farblos blieb. Der hellbraune Rückstand ließ sich IR-spektroskopisch als Ph_3PO neben wenig Bor und Nickel enthaltendem Polymeren charakterisieren.
Das rot-braune Filtrat wurde mit den Waschfraktionen vereint und im Hochvak. zur Hälfte eingeengt. Dabei fiel weiteres, sehr sauberes Ph_3PO aus.

Anschließend wurden durch Entfernen des gesamten Lösungsmittels 0,945 g eines dunkelbraunen, schmierigen Gemisches erhalten, aus dem nach Rühren mit 20 ml MeOH 0,247 g dunkelrot-braunes $Ni(PPh_3)_3$ isoliert werden konnten.

Analysen: $C_{54}H_{45}NiP_3$ (845,586)

	C	H	Ni
ber.:	76,70	5,36	6,94
gef.:	75,89	6,78	6,49

Die Substanz wurde an der Luft sofort schwarz (elementares Nickel) und zeigte im IR-Spektrum dann nur Banden von Ph_3PO. Aus dem dunkelbraunen MeOH-Filtrat konnten nach Abziehen des Lösungsmittels weitere 0,398 g leicht verunreinigtes $Ni(PPh_3)_3$ gewonnen werden (insgesamt 25,6% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes $(Ph_3P)_2NiCl_2$).

Versuch 17: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl_2$

Ansatz:	44,4 ml	einer 0,255 molaren Lösung von	
		$MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O	(9,99 mMol)
	2,49 g	$(\eta\text{-}Cp)_2TiCl_2$	(10,00 mMol)

Zu 2,49 g $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl_2$, gelöst in 200 ml Benzol, wurden unter Rühren langsam 44,4 ml einer frisch bereiteten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O/Petrolether getropft. Dabei änderte sich die Farbe der Lösung von rot nach dunkelbraun. Nach achttägigem Rühren wurde abgefrittet, zweimal mit je 10 ml Toluol gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Es resultierten 2,146 g eines borfreien braunen Pulvers, aus dem durch Extraktion mit 60 ml Toluol und Ausfrieren bei -25°C 0,991 mg dunkelrotes, unumgesetztes, mit ganz wenig LiCl verunreinigtes $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl_2$ (39,80%) gewonnen und IR-spektroskopisch identifiziert wurden. Der grau-braune Rückstand (1,142 g) erwies sich als Gemisch aus LiCl (qualitativ analysiert) und weiterem unumgesetzten $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl_2$ sowie wenig Polymersubstanz.

In dem dunkelbraunen Filtrat wurde ^{11}B-NMR-spektroskopisch gebildetes $(\text{-}BMe\text{-}NMe\text{-})_3$ nachgewiesen. Nachdem im Hochvak. zur Trockne eingeengt worden war, verblieben 2,41 g eines dunkelbraunen, etwas klebrigen Substanzgemisches, aus dem durch Sublimation im Hochvak. bei 40°C

ca. 0,32 g durch IR-, ^{11}B-NMR- und Massenspektren charakterisiertes, farbloses $(-BMe-NMe-)_3$ (58,2% bezogen auf $MeB(NMeLi)_2$) und bei 140°C 0,550 g grünbraunes, IR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziertes $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl$ gewonnen wurde.

Analysen: $C_{10}H_{10}ClTi$ (213,543)

	Cl
ber.:	16,60
gef.:	16,47

Der kaffeebraune Sublimationsrückstand erwies sich IR- und massenspektroskopisch als Gemisch aus $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl_2$ und weiterem $(\eta\text{-}Cp)_2TiCl$.

Versuch 18: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in Ether (1 : 1)

Ansatz:	22,2 ml	einer 0,225 molaren Lösung von	
		$MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O	(4,93 mMol)
	3,06 g	$(TPE)PdCl_2$	(5,31 mMol)

Zu einer farblosen Aufschlämmung von 3,06 g $(TPE)PdCl_2$ in 750 ml Et_2O wurden unter Rühren bei 0°C langsam 22,2 ml einer frisch bereiteten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O/Petrolether getropft. Nach 48-stündigem Rühren hatte die Lösung eine dunkelrot-braune Färbung angenommen. Es wurden 2,2 g braunes Pulver abgefrittet, die sich als unumgesetztes $(TPE)PdCl_2$ erwiesen (71,9%).

Nach Einengen des dunkelrotbraunen Filtrats im Vakuum auf ca. 50 ml fiel bei -25°C ein dunkelrotes, bor- und lithiumfreies Pulver aus,

das abgefrittet, zweimal mit kaltem (-15°C) Et_2O gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde (0,390 g).

Analysen:	C	H	N	Cl
gef.:	55,62	4,36	1,44	0

Das ^1H-NMR-Spektrum zeigte außer den Signalen für TPE nur ein Multiplett im Me-Bereich, das IR-Spektrum nur Banden des komplexierten TPE. Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether ergab folgende CHN-Werte:

Analysen:	C	H	N
gef.:	55,97	4,46	1,22

Auch ^{11}B-NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen, bei denen der Molpeak von TPE nicht auftrat sondern hauptsächlich Ph_3P^+, führten nicht zur Identifizierung des sicher nicht einheitlichen Produktes.
Das abgefrittete (TPE)$PdCl_2$ wurde mit dem das restliche,unumgesetzte $MeB(NMeLi)_2$ enthaltende Et_2O-Filtrat vereinigt, 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt, zur besseren Löslichkeit des Endproduktes mit 300 ml Toluol versetzt und weiter 6 Tage gerührt. Nach Abfritten erhielt man ein tiefrotes Filtrat, das im Vakuum auf ca. 40 ml eingeengt wurde. Bei -25°C fiel eine hellbraune Substanz aus, die abgefrittet und aus CH_2Cl_2/Petrolether umkristallisiert wurde: 0,12 g hellbraunes Pulver:

Analyse:	C	H	N	Cl
gef.:	51,32	4,63	2,36	7,6

IR-, ^{11}B-NMR- und Massenspektren, die im wesentlichen PPh_3^+ zeigten[108], ließen nur den Schluß auf ein uneinheitliches Polymeres zu. Aus dem Toluol-Filtrat konnte mit Petrolether weiteres hellbraunes Pulver ausgefällt werden, das abgefrittet mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde (0,21 g).

Analysen:	C	H	N	Cl
gef.:	54,80	4,76	2,56	< 1

Auch hier führten ^{1}H-, ^{11}B-, IR- und massenspektrometrische Untersuchungen nicht zur Formulierung einer einheitlichen Verbindung.

Versuch 19: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in THF bei -10°C (2 : 1)

Ansatz:			
	28,4 ml	einer 0,225 molaren Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O	(6,40 mMol)
	1,86 g	$(TPE)PdCl_2$	(3,23 mMol)

Zu einer Aufschlämmung von 1,86 g $(TPE)PdCl_2$ in 150 ml THF wurden bei -10°C während 2 1/2 Stunden unter Rühren 28,4 ml einer frischbereiteten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O/Petrolether getropft. Dabei verfärbte sich die Lösung immer tiefer rotbraun. Es wurde 10 Minuten nachgerührt, von Ungelöstem - u.a. LiCl - abgefrittet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der rotbraune Rückstand wurde mit 100 ml Benzol aufgenommen, von wenig Rückstand abgefrittet, im Vakuum auf ca. 1/4 des ursprünglichen Volumens eingeengt und langsam unter Rühren mit 180 ml Petrolether

versetzt. Bei 0°C fiel ein rotbraunes Pulver aus, das abgefrittet, mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde: 0,67 g rotbraunes Pulver, das Li- und Cl-frei war:

Analysen:	C	H	N	B
gef.:	54,84	5,82	1,92	2,68

Alle Versuche, die Substanz durch Dünnschichtchromatographie in saubere Substanzen zu trennen, gelangen nicht: untersucht wurden Kieselgel, silanisiertes Kieselgel und Cellulose als Trägermaterial und C_6H_6, CH_2Cl_2, Et_2O, Me_2CO, einzeln oder gemischt, als Laufmittel.
^1H-NMR-Spektren, aufgenommen in CH_2Cl_2, C_6D_6 und $CDCl_3$, ^{11}B-NMR-, IR- und Massenspektren führten zu keinem vernünftigen Verbindungsvorschlag.
Fp.: 150 - 157°C unter Zersetzung
Molekulargewicht: gef. 632 (kryoskopisch in Benzol)
Die erwartete Verbindung (TPE)Pd[$(MeN)_2$BMe] hätte die folgenden Analysenwerte:

Analysen: $C_{29}H_{33}BN_2P_2Pd$ (588,756)

	C	H	N	B
ber.:	59,16	5,65	4,76	1,84

Aus der Mutterlauge konnten weitere 0,4 g rotbraune, Cl-freie Substanz gewonnen werden, die mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden.

Analysen:	C	H	N	B
gef.:	59,43	6,24	2,08	2,24

Fp.: 104 - 106,5°C unter Zersetzung

Molekulargewicht: gef. 438 (kryoskopisch in Benzol)

^{1}H-NMR-, IR- und Massenspektren deuteten auf polymere, phosphanhaltige Palladiumverbindungen, verunreinigt mit Zersetzungsprodukten des lithiierten Aminoborans.

Versuch 20: Umsetzung von $MeB(NMeLi)_2$ mit $(TPE)PdCl_2$ in THF bei -70°C (2 : 1)

Ansatz:			
	128,2 ml	einer 0,225 molaren Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O	(28,84 mMol)
	8,24 g	$(TPE)PdCl_2$	(14,31 mMol)

Zu einer Aufschlämmung von 8,24 g $(TPE)PdCl_2$ in 500 ml THF wurden unter Rühren bei -70°C langsam 128,2 ml einer frisch bereiteten Lösung von $MeB(NMeLi)_2$ in Et_2O / Petrolether getropft. An der Eintropfstelle färbte sich die Reaktionslösung zuerst gelb, schließlich hellbraun. Nach 2 1/2 Stunden ließ man unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen, wobei eine starke Farbvertiefung nach dunkelbraun beobachtet werden konnte.

Nach Abfritten von 0,49 g hellbraunem, LiCl-haltigem Rückstand wurde das dunkelbraune Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt, dann mit 1 l Benzol aufgenommen, von Ungelöstem abgefrittet und mit 300 ml Benzol gewaschen. Die dunkelrote Lösung wurde im Vakuum auf ca. 60 ml eingeengt, dann unter Rühren tropfenweise mit 150 ml Petrolether versetzt,

wobei ein dunkelbrauner Niederschlag ausfiel, der abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde: 4,71 g dunkelbraunes Pulver, dessen IR-Spektrum nahezu identisch war mit den Spektren aus den Versuchen 18 und 19. Zum Umkristallisieren wurde die Substanz in 250 ml Toluol gelöst; dann ließ man langsam 300 ml Petrolether zutropfen, kühlte die Lösung 15 Stunden auf -20°C und 1 Stunde auf -70°C ab und frittete den ausgefallenen Niederschlag (ca. 0,9 g) ab, der mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde. Durch Extraktion mit Benzol und Ausfällen mit MeOH konnte daraus ein borfreier, luftbeständiger, schwarz glänzender Niederschlag (0,656 g) gewonnen werden.

Analysen:	C	H	N	Cl
gef.:	57,1	4,9	0,8	< 1,4

Kristallzüchtungsversuche blieben erfolglos.
IR-, ^{1}H-NMR- und massenspektrometrische Untersuchungen ließen auf ein toluolhaltiges Polymeres schließen.
Aus dem Rückstand des Benzolauszuges wurde durch anschließende Extraktion mit THF weiteres borfreies, schwarz glänzendes Polymeres isoliert.

Analysen:	C	H	N	Cl
gef.:	53,34	5,43	1,79	7,1

Das tief rotbraune Toluol-Filtrat wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt, dann 15 Stunden mit 400 ml Petrolether gerührt, abgefrittet und im Hochvak. getrocknet: 1,40 g dunkelbraunes, mikrokristallines $(^i PE)_2Pd_2(NMe)$, das im ^{1}H-NMR-Spektrum noch Verunreinigungen aufwies.

Analysen: $C_{53}H_{51}NP_4Pd_2$ (1038,694)

	C	H	N	Cl
ber.:	61,28	4,95	1,35	---
gef.:	61,16	5,06	1,53	0

Durch Einengen des Petroletherfiltrats auf ca. 50 ml konnten weitere 2,09 g $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ isoliert werden (46,9% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes $(TPE)PdCl_2$). Aus dem restlichen Petroletherfiltrat gewann man durch Einengen zur Trockne verunreinigtes $(-BMe\text{-}NMe\text{-})_3$, das im Hochvakuum sublimiert und anschließend IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Aus der ursprünglichen benzolischen Mutterlauge ließen sich durch Einengen zur Trockne, 15-stündiges Rühren mit 100 ml Petrolether, anschliessendes Abfritten und nochmaliges Waschen mit 15 ml Petrolether weitere 1,70 g rotbraunes Pulver gewinnen, aus denen durch mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether nochmals 1,16 g dunkelbraunes, äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindliches $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ isoliert werden konnten.

Analysen: $C_{53}H_{51}NP_4Pd_2$ (1038,694)

	C	H	N
ber.:	61,28	4,95	1,35
gef.:	62,84	5,32	1,51

Gesamtausbeute: 4,65 g (62,5% bezogen auf eingesetztes $(TPE)PdCl_2$).

Das Petrolether-Filtrat erwies sich nach dem Aufarbeiten als Gemisch aus $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ und $(-BMe\text{-}NMe\text{-})_3$.

Da die Verbindung $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ kein sauberes ^1H-NMR-Spektrum lieferte, wurde sie erneut aus Toluol/Petrolether umkristallisiert. Es resultierten zwei leicht unterschiedliche Fraktionen (a) und (b), die identische IR-Spektren, aber immer noch kein sauberes ^1H-NMR-Spektrum lieferten:

Analysen: $C_{53}H_{51}NP_4Pd_2$ (1038,694)

	C	H	N	
ber.:	61,28	4,95	1,35	
gef.:	60,15	4,84	1,33	(a)
gef.:	61,95	5,19	1,24	(b)

Molgewicht von (a): gef. 504 (kryoskopisch in Benzol)

Eine dritte Fraktion, gewonnen durch Einengen des Petrolether-Filtrats, zeigte im IR-Spektrum neben den Banden für $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ eindeutig auch die Banden für die Verbindung $(TPE)_2Pd$.
Beim Versuch, einen Teil der Substanz durch Säulenchromatographie (Kieselgel 60 silanisiert, Korngröße 0,063 - 0,200 mm, Merck) weiter zu reinigen, zersetzte sie sich auf dem Trägermaterial.

Versuch 21: Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit TPE in Benzol (1 : 2)

Ansatz:	0,11 g	$(TPE)_2Pd_2(NMe)$	(0,10 mMol)
	0,087 g	TPE	(0,22 mMol)

0,11 g $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ wurden in 100 ml Benzol mit 0,087 g TPE 6 Stunden unter Rückfluß erwärmt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der orangefarbene Rückstand in 50 ml Petrolether gerührt, abgefrittet, mit Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Es resultierte ein gelbes Pulver, das sich IR-spektroskopisch als Gemisch von $(TPE)_2Pd$ (a) und $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ (b) erwies.

Analysen: $(TPE)_2Pd$, $C_{52}H_{48}P_4Pd$ (903,252) (a)

$(TPE)_2Pd_2(NMe)$, $C_{53}H_{51}NP_4Pd_2$ (1038,694) (b)

	C	H	N	
ber.:	69,14	5,35	--	(a)
ber.:	61,28	4,95	1,35	(b)
gef.:	66,39	5,42	0,44	

Versuch 22: Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit O_2 in Benzol

In eine Lösung von 0,189 g $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ in 60 ml Benzol wurde 7 1/2 Stunden O_2 eingeleitet, dann 48 Stunden unter O_2 gerührt. Die Aufarbeitung erbrachte ein gelbes Pulver, das sich IR-spektroskopisch als reines $(TPE)O_2$ erwies.

Versuch 23: Darstellung von $(TPE)PdH_2$

In eine Lösung von 0,216 g $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ in 60 ml Benzol wurde 6 Stunden H_2 eingeleitet. Es erfolgte keine sichtbare Farbänderung. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und ein dunkelbraunes Pulver erhalten, das im IR-Spektrum eine neue starke Bande bei 1730 cm^{-1}

aufwies: $(TPE)PdH_2$

Analysen: $C_{26}H_{26}P_2Pd$ (506,842)

	C	H	N
ber.:	61,61	5,17	--
gef.:	60,61	5,54	0,87

Mit CCl_4 reagierte $(TPE)PdH_2$ zu $CHCl_3$, was ^1H-NMR-spektroskopisch verfolgt werden konnte.

Versuch 24: Umsetzung von $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ mit CO_2 und O_2/CO_2 in Benzol

In eine Lösung von 0,11 g $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ in 30 ml Benzol wurde 5 Stunden lang trockenes CO_2 eingeleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das eingesetzte $(TPE)_2Pd_2(NMe)$ unverändert wiedergewonnen werden.

Es wurde erneut in 30 ml Benzol gelöst und 2 Stunden ein Gemisch aus O_2 und CO_2 durch die Lösung geleitet, wobei man Farbaufhellung beobachten konnte. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der hellbraune Rückstand mit 20 ml Petrolether gerührt, abgefrittet und im Hochvak. getrocknet. Identifiziert werden konnten elementares,schwarzes Palladium und IR-spektroskopisch $(TPE)O_2$ und $(TPE)PdCO_3$ ($\nu_{max}(CO_3) = 1665$ cm^{-1} gef. ; Lit.: $\nu_{max} = 1670$ cm^{-1}, für $(Ph_3P)_2Pd(CO_3)$[117,133]). Eine IR-Bande zwischen 1670 cm^{-1} und 2000 cm^{-1} konnte bei diesem Versuch nicht beobachtet werden.

Versuch 25: Reduktion von (TPE)$PdCl_2$ mit Natriumamalgam in Toluol

Ansatz: 1,0 g Natrium in 105 g Quecksilber (43,49 mMol)
1,38 g (TPE)$PdCl_2$ (2,40 mMol)

106 g 1%iges Natriumamalgam und 1,38 g (TPE)$PdCl_2$ wurden in 70 ml Toluol gerührt. Die zuerst blaßbraune Aufschlämmung war nach 1/2 Stunde fast nur noch grau, nach 6 Stunden tiefgrün und nach weiteren 14 Stunden scheinbar wieder nur grau. Nach Dekantieren und Abfritten erhielt man eine gelbe Lösung und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum ein gelbes Produkt (ca. 0,7 g), das mit Petrolether gerührt wurde. Es entstand eine gelbe Lösung und ein farbloser Niederschlag, der abgefrittet und getrocknet wurde: farbloses TPE (0,495 g = 51,7% Ausbeute, bezogen auf eingesetztes (TPE)$PdCl_2$), das IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

Analysen: TPE, $C_{26}H_{24}P_2$ (398,426)

	C	H
ber.:	78,38	6,07
gef.:	78,02	5,96

Aus der Mutterlauge wurde durch Einengen zur Trockne ein gelbes Pulver (ca. 0,05 g) isoliert, aus dem durch Rühren in wenig Petrolether weiteres farbloses TPE gewonnen und IR-spektroskopisch identifiziert wurde. Ein aus dem Petroletherfiltrat gewonnenes gelbes Pulver blieb unidentifiziert:

Analysen:

	C	H
gef.:	77,05	7,41

Versuch 26: Reduktion von $(TPE)PdCl_2$ mit Natriumamalgam in Toluol und überschüssigem TPE

Ansatz:			
	0,95 g	Natrium in 112 g Quecksilber	(41,32 mMol)
	2,0 g	$(TPE)PdCl_2$	(3,47 mMol)
	2,08 g	TPE	(5,22 mMol)

112,95 g 0,84%iges Natriumamalgam wurden in 60 ml Toluol mit 2,0 g $(TPE)PdCl_2$ und 2,08 g TPE 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Dekantieren und Abfritten der grün scheinenden Lösung erhielt man ein gelbes Filtrat, von dem im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen, der gelbe Rückstand mit Petrolether gerührt und abgefrittet wurde. Mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol/Methanol ergab gelbes $(TPE)_2Pd$ (1,72 g $\hat{=}$ 54,8% Ausbeute), das IR-spektroskopisch identifiziert wurde[111]. Aus der Mutterlauge fiel bei -25°C weiteres $(TPE)_2Pd$ aus:

Analysen: $C_{52}H_{48}P_4Pd$ (903,252)

	C	H
ber.:	69,14	5,35
gef.:	68,16	5,20

Versuch 27: Reduktion von $(TPE)PdCl_2$ mit Natriumamalgam in THF, Et_2O, Petrolether

Ansatz:			
	1,1 g	Natrium in 120 g Quecksilber	(47,83 mMol)
	1,28 g	$(TPE)PdCl_2$	(2,22 mMol)

70 ml THF, 5 ml Et_2O, 5 ml Petrolether
(jeweils frisch getrocknet und destilliert)

121,1 g 0,9%iges Natriumamalgam wurden mit 1,28 g (TPE)$PdCl_2$ in 70 ml THF, 5 ml Et_2O und 5 ml Petrolether 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach wenigen Minuten konnte eine allmähliche Braunfärbung der Lösung beobachtet werden, die sich während der Reaktionszeit immer mehr vertiefte. Nach Dekantieren und Abfritten von einem schwarzen Niederschlag, der hauptsächlich aus elementarem Pd und IR-spektroskopisch charakterisiertem (TPE)O_2 bestand, wurde von dem dunkelbraunen Filtrat im Vakuum das Lösungsmittel abgezogen, der uneinheitliche Rückstand mit 25 ml Toluol aufgenommen, wobei ca. 0,05 g (TPE)O_2 ungelöst blieben,und nach Aufarbeiten ein fast schwarzes Pulver isoliert, das im IR-Spektrum ausschließlich Banden von (TPE)O_2 aufwies.
Um Irrtümer auszuschließen wurde der Versuch unter gleichen Konditionen wiederholt: das Ergebnis blieb gleich. Ein Versuch nur mit Et_2O als Lösungsmittel führte nach 30-stündiger Reaktionsdauer zur Isolierung von unumgesetzten (TPE)$PdCl_2$ und einem Gemisch aus schwarzem Palladium, farblosem TPE und (TPE)O_2 und wenig gelbem Pulver, dessen gelbe benzolische Lösung mit Luftsauerstoff sofort dunkelrot-braun wurde und (TPE)O_2 als hellen Niederschlag ergab.

Versuch 28: Darstellung von $(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3$

Ansatz:	0,450 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(0,97 mMol)
	0,677 g	$Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1,5$ Dioxan	(1,95 mMol)

Zu einer Aufschlämmung von 0,677 g $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1,5$ Dioxan in 25 ml Et_2O wurden unter Rühren bei -15°C 0,45 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ gegeben, wobei die Reaktion spontan eintrat. Die zu Beginn farblose Suspension verfärbte

sich innerhalb von ca. 120 sec. unter schwacher CO-Entwicklung dunkelbraun. Nach 4 Stunden wurde ein brauner Niederschlag von der nun dunkelgrünen Lösung abgefrittet, mit 30 ml Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es resultierte ein dunkelbraunes Pulver (0,72 g), das im IR-Spektrum außer einer breiten, unaufgelösten Bande bei 2000 cm^{-1} nur die Schwingungen des eingesetzten $Na_2Fe(CO)_4 \cdot$ 1 1/2 Dioxan zeigte. Daraufhin wurden Substanz und Filtrat wieder vereinigt und weitere 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abfritten eines mittelbraunen Niederschlags (0,53 g) und Aufnehmen in 60 ml THF konnten 0,193 g NaCl als Rückstand isoliert werden (84,6%, bezogen auf $Na_2Fe(CO)_4 \cdot 1{,}5$ Dioxan). Von dem THF-Filtrat wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 40 ml Petrolether gerührt, abgefrittet, zweimal mit je 15 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Dabei wurde ein braunes Pulver (0,184 g) erhalten, das sich IR- und ^{11}B-NMR-spektroskopisch als identisch mit dem weiter unten charakterisierten $(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3 \cdot n$ Dioxan erwies.

Das dunkelbraune Et_2O-Filtrat wurde zur Trockne eingeengt, wobei neben dem Lösungsmittel auch Dioxan und wenig $Fe(CO)_5$ in der Kühlfalle nachgewiesen werden konnten. Der braune Rückstand wurde mit 50 ml Petrolether gerührt, über Nacht in den Kühlschrank gestellt und kalt abgefrittet. Es resultierte ein dunkelbraunes, Cl-freies,aber borhaltiges Pulver (0,03 g), das auf Grund von IR-, ^{11}B-NMR- und Massenspektren sowie der Analyse als $(CO)_3Fe[CF_3SN(H)B]_3Fe(CO)_3 \cdot$Dioxan erkannt wurde:

Analysen: $C_9H_3B_3F_9Fe_2N_3O_6S_3 \cdot 0{,}65\ C_4H_8O_2$ (717,708)

	C	H	Cl	N
ber.:	19,41	1,15	---	5,85
gef.:	19,43	1,23	0	6,02

Gesamtausbeute: 0,214 g (46,1% bezogen auf $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$)

Das tiefdunkelgrüne Petrolether-Filtrat bestand in der Hauptsache aus $Fe_3(CO)_{12}$.

Versuch 29: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ in Et_2O (1 : 2)

Ansatz:	0,73 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(1,57 mMol)
	1,20 g	$Fe_2(CO)_9$	(3,29 mMol)

Eine Aufschlämmung von 1,20 g $Fe_2(CO)_9$ in 100 ml Et_2O wurde mit 0,73 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ 19 Stunden bei Raumtemparatur gerührt. Eine leichte Gasentwicklung war nach 4 Stunden beendet. 0,250 g eines beigen Niederschlags wurden abgefrittet und als $FeCl_2$ identifiziert (62,7% bezogen auf $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$). Von dem roten Filtrat wurden im Ölpumpenvakuum das Lösungsmittel, $Fe(CO)_5$ und $B(OEt)_3$ in eine Kühlfalle abkondensiert und IR- bzw. ^{11}B-NMR-spektroskopisch ($\delta^{11}B$: 17,8 ppm) charakterisiert.

Der rote, uneinheitliche Rückstand enthielt rotes $[CF_3SFe(CO)_3]_2$, das im Hochvak. sublimierte und durch IR- und Massenspektrenvergleich[136,137] mit einer durch Reaktion von CF_3SSCF_3 mit $Fe_2(CO)_3$ hergestellten authentischen Probe bewiesen werden konnte, sowie farbloses $B(OH)_3$, vermischt mit weiterem $ClB(OEt)_2$, die durch ihre Signale bei $\delta^{11}B = 18,7$ ppm bzw. 22,9 ppm charakterisiert wurden.

Eine Wiederholung des Versuchs unter gleichen Konditionen änderte am Ergebnis nichts.

Versuch 30: Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Et_2O

0,08 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ wurden in 70 ml Et_2O suspendiert, wobei die Substanz unter leichter Gasentwicklung und schwacher Gelbfärbung in Lösung ging. Ein sofort aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte neben dem Signal für $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ ein Signal bei $\delta^{11}B = 22,7$ ppm für $ClB(OEt)_2$ und ein weiteres bei $\delta^{11}B = 27,1$ ppm, das nicht zugeordnet werden konnte. Nach 8 Tagen wurde die Lösung erneut vermessen und neben dem Signal für $ClB(OEt)_2$ bei $\delta^{11}B = 22,8$ ppm nur noch ein weiteres, schwaches Signal für das Ausgangsprodukt bei $\delta^{11}B = 4,7$ ppm im Verhältnis 3 : 1 gefunden.

Versuch 31: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ in Pentan (1 : 2)

Ansatz:	0,56 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(1,20 mMol)
	1,03 g	$Fe_2(CO)_9$	(2,83 mMol)

Eine Suspension von 0,56 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in 30 ml Pentan wurde bei 0°C mit 1,03 g $Fe_2(CO)_9$ 10 Stunden gerührt, wobei eine leichte Gasentwicklung und eine schwache Gelbfärbung der Lösung beobachtet werden konnten. Nach weiteren 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigten sich im ^{11}B-NMR-Spektrum 2 neue Signale: $\delta^{11}B = 37,6$ ppm für $CF_3SN(H)BCl_2$ und $\delta^{11}B = 24,9$ ppm im Verhältnis 4 : 1. Ein Lösungs-IR-Spektrum, aufgenommen nach insgesamt 30 Stunden, wies im ν(CO)-Bereich nur Banden von $Fe(CO)_5$ auf. Ein hellbrauner Niederschlag (0,502 g), der abgefrittet, zweimal mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wurde, konnte nach Extraktion mit Et_2O und THF analytisch und IR-spektroskopisch als $FeCl_2 \cdot n\,THF$ identifiziert werden. Die THF-Extraktion ergab ca. 50 mg borhaltiges, rotbraunes Polymeres und Borsäure.

Nach Entfernen des Lösungsmittels und des $Fe(CO)_5$ blieb von dem roten Pentan-Filtrat ein rotes Oel/Feststoff-Gemisch übrig, aus dem bei 40°C im Ölpumpenvakuum rote Kristalle von $[CF_3SFe(CO)_3]_2$[136,137] sublimierten und massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnten.
Der rotbraune, ölige Rückstand zeigte im IR-Spektrum neben den Banden für weiteres $[CF_3SFe(CO)_3]_2$ zusätzlich starke Signale im ν- und δ(CH)- sowie im organischen ν(CO)-Bereich bei 1720 cm^{-1} und sehr starke Banden bei 1410 cm^{-1} / 1318 cm^{-1} [ν(BN)/ν(BO)] sowie 1178 cm^{-1} / 1115 cm^{-1} [ν(CF)], die auf radikalische Reaktionen mit dem Lösungsmittel und eingeschobenes CO deuteten, was auch durch die Massenspektren unterstützt wurde.

Versuch 32: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ in CH_2Cl_2 (1 : 2)

Ansatz:	0,331 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(0.71 mMol)
	0,264 g	$Ni(CO)_4$	(1,54 mMol)

Zu einer Lösung von 0,331 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in 20 ml CH_2Cl_2 wurden unter Rühren bei -78°C 0,264 g $Ni(CO)_4$ gegeben. Eine sofort stürmisch einsetzende CO-Entwicklung war nach ca. 150 sec. beendet, während sich die Lösung trüb gelb färbte. Der Niederschlag wurde abgefrittet, mit CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Erhalten wurde ein gelb-braunes, borhaltiges Pulver (0,12 g), das im IR-Spektrum u.a. starke, breite Banden von ν(N-H) (ca. 3180 cm^{-1}) und ν(C-Cl) (725 cm^{-1}) aufwies. Auch der aus dem sich weiter trübenden, hellbraunen Filtrat gewonnene Rückstand (0,13 g) zeigte im IR-Spektrum Schwingungen im gleichen Bereich. Eine einheitliche Substanz konnte nicht isoliert werden. [Es muß auf Reaktion mit dem Lösungsmittel unter dem katalytischen Einfluß von Ni geschlossen

werden.]

Versuch 33: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ in Pentan (1 : 2)

Ansatz (a):	0,740 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(1,59 mMol)
	0,544 g	$Ni(CO)_4$	(3,18 mMol)

Zu einer bei -64°C bereiteten Suspension von 0,740 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in 15 ml Pentan wurden unter Rühren 0,544 g $Ni(CO)_4$ in 20 ml Pentan während 2 Stunden getropft, so daß Temperaturkonstanz gewahrt blieb. Da eine Reaktion der farblosen Suspension bei dieser Temperatur nicht beobachtet werden konnte (keine CO-Entwicklung), ließ man die Temperatur langsam ansteigen. Ab -20°C konnte man eine schwache, bei -10°C eine regelmäßige Blasenentwicklung feststellen, die nach 90 Minuten beendet war. Ein während dieser Zeit von einer Lösungsprobe aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte ein unsymmetrisches Signal bei $\delta^{11}B$ = 38,8 ppm, das eventuell dem monomeren $CF_3SN(H)BCl_2$ zuzuordnen wäre, und bei 35,9 ppm mit einer leichten Schulter bei 32,2 ppm.
Die Lösung wurde von -10°C wieder auf -25°C abgekühlt und von einem braunen Niederschlag abgefrittet, der nach Trocknung im Ölpumpenvakuum ein beiges, borhaltiges Gemisch (0,73 g) ergab, das IR- und massenspektroskopisch vermessen wurde.

Analysen:	C	H	N
gef.:	4,19	1,33	3,30

Durch Extraktion mit THF konnte aus einem Teil dieses Pulvers eine gelbe, zähe, Ni-freie Polymersubstanz mit $\delta^{11}B = 20{,}18$ ppm und $\nu(NH) = 3230\ cm^{-1}$ (br) gewonnen werden. Der Rückstand erwies sich analytisch und IR-spektroskopisch als $NiCl_2 \cdot n\,THF$.

Der andere Teil des Substanzgemischs wurde 30 Stunden mit 50 ml Toluol gerührt, abgefrittet, mit Toluol und Pentan zweimal gewaschen und getrocknet. Erhalten wurde ein gelbes, schwach toluolhaltiges, stark hygroskopisches Pulver (0,33 g), das auch nach 8 Stunden im Ölpumpenvak. und weiteren 23 Stunden im Hochvak. noch Lösungsmittelbanden aufwies.

Analysen:	C	H	Cl	N	Ni
gef.:	6,72	1,28	35,9	2,19	31,87

Ein in einer CH_2Cl_2-Suspension aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte ein Signal bei $\delta^{11}B = 18{,}7$ ppm $[B(OH)_3]$. In MeOH löste sich die Substanz zwar mit gelber Farbe, ein ^{11}B-NMR-Spektrum ergab aber, daß Reaktion mit dem Lösungsmittel zu $B(OMe)_3$ erfolgt war ($\delta^{11}B = 18{,}3$ ppm)[31].

Das blaßgelbe Toluolfiltrat wurde im Vakuum auf 3 ml eingeengt und ^{11}B-NMR-spektroskopisch untersucht: eine sehr breite Bande mit zwei Maxima bei $\delta^{11}B = 37{,}2$ ppm und 25,6 ppm sowie zwei Schultern bei 33,5 ppm und $\sim$18 ppm. Das IR-Spektrum zeigte im $\nu(NH)$-Bereich eine Bande bei $3410\ cm^{-1}$.

Die ursprüngliche, farblose Pentan-Mutterlauge enthielt restliches $Ni(CO)_4$ und zeigte im ^{11}B-NMR-Spektrum dieselben Signale wie während der Reaktion.

Ansatz (b) :	0,603 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(1,29 mMol)
	0,443 g	$Ni(CO)_4$	(2,59 mMol)

Zu einer Aufschlämmung von 0,603 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in 50 ml Pentan bei -15°C wurden unter Rühren während 2 Stunden 0,443 g $Ni(CO)_4$ in 30 ml Pentan getropft.Dabei konnte eine leichte CO-Entwicklung beobachtet werden. Es wurde noch 4 1/2 Stunden bei -10°C bis -4°C gerührt, dann von einem gelben Niederschlag abgefrittet, der mit 15 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde: 0,37 g hellbraunes, stark hygroskopisches Pulver mit den folgenden analytischen Daten, die zu keinem einheitlichen Verbindungsvorschlag führten:

Analysen:	C	H	Cl	N	Ni
gef.:	6,27	1,18	40,32	1,87	29,62

Ein Lösungs-IR-Spektrum des farblosen Pentanfiltrats zeigte wenig restliches $Ni(CO)_4$ und im ^{11}B-NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta^{11}B = 37,6$ ppm $[CF_3SN(H)BCl_2]$.

Versuch 34: Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Pentan

0,085 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ (0,18 mMol) wurden bei 0°C mit 10 ml Pentan gerührt. Ein nach 30 Minuten von der farblosen Suspension aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte 2 scharfe Signale bei $\delta^{11}B = 37,58$ ppm und 32,21 ppm im Verhältnis 2,5 : 1 $[CF_3SN(H)BCl_2$; (?)].

Versuch 35: Reduktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Na/Pb-Legierung in Pentan (1 : 4)

Ansatz:	0,551 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(1,18 mMol)
	1,2 g	Na/Pb-Legierung (10%ig)	(5,22 mMol)

Eine Suspension von 0,551 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in 50 ml Pentan wurde mit 1,2 g 10%iger Na/Pb-Legierung 4 Stunden bei 0°C gerührt. Ein ^{11}B-NMR-Spektrum der überstehenden, farblosen Lösung zeigte nach 2 Stunden nur ein schwaches Signal bei $\delta^{11}B = 37,83$ ppm. Von Ungelöstem wurde abgefrittet, mit 15 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet: 1,398 g schwarzes Gemisch (Pb + NaCl + $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$; theor.: 1,385 g bezogen auf Na/Pb-Legierung). Dieser Rückstand wurde 15 Stunden bei Raumtemperatur in 15 ml Et_2O gerührt und anschließend ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen, das 4 Signale zeigte: 1. unumgesetztes $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ ($\delta^{11}B = 4,6$ ppm), 2., 3. und 4. durch Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit dem Et_2O gebildetes $B(OEt)_3$ ($\delta^{11}B = 17,6$ ppm) und $ClB(OEt)_2$ ($\delta^{11}B = 22,8$ ppm) sowie ein Signal, das nicht zugeordnet werden konnte ($\delta^{11}B = 26,9$ ppm) (siehe Versuch 30: Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Et_2O), im Verhältnis 2 : 2 : 4 : 1. Ein nach 8 Tagen erneut aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum dieser Probe zeigte nur noch 1 Signal für $B(OH)_3$ bei $\delta^{11}B = 19,0$ ppm.

Aus dem farblosen Pentanfiltrat konnte nach Abkondensieren des Lösungsmittels im leichten Vakuum ca. 0,02 g gelber, polymerer, zäher Rückstand isoliert werden, der in Benzol/CH_2Cl_2 im ^{11}B-NMR-Spektrum ein breites Signal bei $\delta^{11}B = 16,5$ ppm und ein schwaches Signal bei $\delta^{11}B = 3,29$ ppm und im IR-Spektrum starke, charakteristische Banden für ν(NH) bei 3260, 3160 cm^{-1}, für ν(BN) bei 1415 cm^{-1}, für δ(BNH) bei 1268 cm^{-1}, für ν(CF) bei 1164, 1120 cm^{-1} sowie bei 821 cm^{-1} (?) aufwies.

Versuch 36: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $Ni(CO)_4$ ohne Lösungsmittel

Ansatz:	0,092 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(0,19 mMol)
	2,5 ml	$Ni(CO)_4$	(Überschuß)

Auf 0,092 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ wurden in einem lichtgeschützten Kolben bei -196°C 2,5 ml $Ni(CO)_4$ kondensiert. Dann ließ man langsam bis zum Schmelzpunkt des $Ni(CO)_4$ (-25°C) auftauen und rührte noch 2 Stunden bei -15°C. Dabei konnte eine schwache Gasentwicklung beobachtet werden. Dann wurde das überschüssige $Ni(CO)_4$ im Vakuum abkondensiert und der beige Rückstand IR-spektroskopisch als verunreinigtes, nickelhaltiges $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ identifiziert. Eine Trennung der Substanzen gelang ohne Zersetzung nicht. Auch ein weiterer Versuch mit der doppelten Menge $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ hatte das gleiche Ergebnis.

Versuch 37: Reaktion von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Toluol

0,621 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ (1,33 mMol) reagierten schon mit Toluoldämpfen zu einer schwarzen Lösung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurden 5 ml Toluol zugegeben, dann ein ^{11}B-NMR-Spektrum aufgenommen, das als Hauptprodukt $CF_3SN(H)BCl_2$ ($\delta^{11}B = 36,8$ ppm) zeigte. Ein zweites scharfes, aber schwächeres Signal bei $\delta^{11}B = 6$ ppm konnte nicht zugeordnet werden.

Beim Versuch, das entstandene $CF_3SN(H)BCl_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ zur Reaktion zu bringen, konnten nur CO-freie, NH- und $FeCl_2$-haltige Produktgemische isoliert werden.

Versuch 38: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit Benzol / $[(COD)RhCl]_2$

0,043 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ (0,09 mMol) wurden unter leichter Gelbfärbung mit 10 ml Benzol versetzt. Ein sofort aufgenommenes ^{11}B-NMR-Spektrum zeigte 2 Signale mit gleicher Amplitude, aber unterschiedlicher Halbwertsbreite (4 : 1) bei $\delta^{11}B = 36,78$ ppm für $CF_3SN(H)BCl_2$ und bei $\delta^{11}B = 5,7$. Nach 90 Minuten Rühren war das letztere Signal um 2/3 kleiner geworden.

Das entstandene $CF_3SN(H)BCl_2$ wurde mit 0,035 g $[(COD)RhCl]_2$ (0,07 mMol) in Benzol bei Raumtemperatur 4 Stunden gerührt. Nach Abfritten eines gelben Niederschlags (ca. 50 mg)

Analysen:	C	H	N
gef.:	27,51	3,02	5,50

konnten aus dem rötlich gelben Filtrat, das im ^{11}B-NMR-Spektrum ein schwaches breites Signal bei $\delta^{11}B = 31,9$ ppm und ein scharfes Signal bei $\delta^{11}B = 6,16$ ppm aufwies, durch Ausfällen mit Petrolether bei 0^oC 0,013 g gelbes, verunreinigtes $[CF_3SN(H)BCl_2]$ (COD)RhCl gewonnen werden.

Analysen: $C_9H_{13}BCl_3F_3NRhS$ (444,384)

	C	H	N
ber.:	24,33	2,95	3,15
gef.:	24,22	2,70	4,52

Versuch 39: Umsetzung von $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ mit $TiCl_4$ in CCl_4

Ansatz:	0,672 g	$[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$	(1,45 mMol)
	8 g	$TiCl_4$	(Überschuß)

Zu 0,672 g $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ in 30 ml sorgfältig gereinigtem und absolutiertem CCl_4 wurden bei -196°C 8 g $TiCl_4$ kondensiert. Dann ließ man langsam bis zur Schmelztemperatur des $TiCl_4$ (-25°C) auftauen und rührte die farblose Suspension bis sie Raumtemperatur erreicht hatte. Eine Cl_2-Entwicklung konnte dabei nicht beobachtet werden. Auch nach weiteren 6 Stunden Rühren lag die Suspension unverändert vor. Erst ein leichtes Erwärmen auf 35 - 40°C führte zu einer fast klaren, blaß-gelb gefärbten Lösung, von der im Vakuum bei 0°C alles Flüchtige in eine auf -196°C gekühlte Falle abkondensiert wurde. Als farbloser Rückstand blieb 0,560 g unumgesetztes $[CF_3SN(Cl)BCl_2]_2$ (83,3%), das IR-spektroskopisch unverändert, d.h. mit der ν(N-Cl)-Schwingung vorlag.

Der Versuch, die Reaktion bei 75°C durchzuführen, wobei entweichendes Cl_2-Gas mit KJ-Papier nachgewiesen werden konnte, führte zur Bildung von BCl_3 ($\delta^{11}B = 46,5$ ppm) und einem Produkt mit der chemischen Verschiebung von $\delta^{11}B = 37,8$ ppm, die neben überschüssigem $TiCl_4$ durch fraktionierte Kondensation im Vakuum isoliert werden konnten. Dabei erwies sich das Produkt mit $\delta^{11}B = 37,8$ ppm IR-spektroskopisch als $CF_3SN(H)BCl_2$ (Lit.: $\delta^{11}B = 36,8$ ppm[33]).

4. Zusammenfassung

Es wurde das Reaktionsverhalten von Bis(methylamino)methylboran, Bis(N-lithio-methylamino)methylboran und 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan gegenüber verschiedenen Übergangsmetallverbindungen untersucht.

Dabei konnte gezeigt werden, daß der sonst erst oberhalb 160°C einsetzende Zerfall von $MeB(NHMe)_2$ in Methylamin und Methylimido-methylboran, das sich spontan unter beträchtlichem Energiegewinn zum Hexamethylborazin trimerisiert, bei Raumtemperatur durch UV-Betrahlung ausgelöst wird sowie durch Nickel(II)- und im besonderen Maß durch Palladium(II)-Verbindungen katalysiert wird. In einer lösungsmittelfreien Umsetzung von Bis(methylamino)methylboran mit Diacetonitrilpalladiumdichlorid bei -60°C wurde das sonst als unbeständige Zwischenstufe auftretende Bis[bis(methylamino)methylboran]palladiumdichlorid in Substanz isoliert und charakterisiert.

Durch entsprechende Reaktionen in Toluol bzw. dem Aminoboran selbst als Lösungsmittel entstanden Hexamethylborazin und je nach Reaktionsbedingungen trans- oder cis-Bis(methylamin)palladiumdichlorid sowie Tetrakis-(methylamin)palladiumdichlorid. Mit Eisencarbonylverbindungen ohne UV-Bestrahlung erfolgte bis zu einer Temperatur von 120°C bzw. 160°C keine Reaktion. Bei Temperaturen oberhalb dieses Bereichs bis zu 500°C erfolgte Zersetzung des Aminoborans in Methylamin und Hexamethylborazin. Das intermediär entstehende Methylimidomethylboran war nicht durch Komplexbildung mit einem Übergangsmetall zu stabilisieren.

Die Reaktionen von Bis(N-lithio-methylamino)methylboran mit phosphanhaltigen Übergangsmetalldihalogeniden führten an Stelle der Vierringbildung zur Reduktion des Metalls und Hexamethylborazin. Dieser Reaktionsablauf erklärt sich zwanglos aus der Bildung von [MeB = NMe] und

$[MeNML_n]$ als Zwischenstufen nach erfolgter Alkalisalzeleminierung, wobei sich das Imidoboran durch Trimerisierung und die Metalle auf unterschiedliche Weise durch Übergang in eine niedrigere Oxidationsstufe stabilisieren.

Das 1,1,2,3,3,4-Hexachlor-2,4-bis(trifluormethylmercapto)cyclodiborazan erwies sich im Verlauf der Untersuchungen als äußerst reaktives Molekül, bedingt durch die labile N-Cl-Bindung. Mit allen Wasserstoff enthaltenden Lösungsmitteln erfolgte, bei der Anwesenheit von Metallverbindungen auch bei tiefen Temperaturen, unter homolytischer Spaltung der N-Cl-Bindung Reaktion zum Trifluormethylmercaptoaminodichlorboran. Dies ließ sich durch Umsetzung mit Dinatriumtetracarbonylferrat(II) zu der Verbindung $[(CF_3SN(H)B)_3Fe_2(CO)_6]$ enthalogenieren, einem Derivat des Dieisenenneacarbonyls, in dem die brückenbildenden CO-Gruppen durch die bindungsäquivalenten B-X-Gruppen ersetzt sind.

Reaktionen mit anderen Eisencarbonylverbindungen sowie mit Nickeltetracarbonyl führten ebenfalls zur Enthalogenierung und Isolierung der entsprechenden Metall(II)-dihalogenide; borhaltige Übergangsmetall-Komplexe entstanden dabei jedoch nicht. Die Umsetzung mit Titantetrachlorid in Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verlief unter Bildung von Trichlorboran.

5. Literaturverzeichnis

1. E. Wiberg
Naturwissenschaften 35 (1948) 182, 212

2. A. Stock und E. Pohland
Ber. dtsch. Chem. Ges. 59 (1926) 2215

3. K. Niedenzu und J.W. Dawson
Boron-Nitrogen Compounds, Springer Verlag 1965

4. K. Niedenzu
Angew. Chem. 76(4) (1964) 168

5. J. Goubeau
Boron-Nitrogen Chemistry
Advan. Chem. Ser. 42 (1964) 87

6. J.J. Kaufmann und J.R. Hamann
Advan. Chem. Ser. 42 (1964) 95

7. R. Hoffman
Advan. Chem. Ser. 42 (1964) 78

8. R. Hoffman
J. Chem. Phys. 40 (1964) 2474

9. G. Schmid
Angew. Chem. 82(22) (1970) 920

10. W.C. Zeise
Pogg. Annalen 9 (1827) 632

11. G. Schmid
Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Ergänzungswerk zur 8.Auflage,
Bd.19, Borverbindungen 3, S.159-184

12. R. Prinz und H. Werner
Angew. Chem. 79 (1967) 63

13. E.O. Fischer und K. Oefele
Chem. Ber. 90 (1957) 2532

14. K. Deckelmann und H. Werner
Helv. Chim. Acta 53 (1970) 139

15. J.J. Lagowski
Coord. Chem. Rev. 22 (1977) 185

16. G. Huttner und B. Krieg
a) Angew. Chem. 83 (1971) 541 ;
b) Chem. Ber. 105 (1972) 3437

17. H. Nöth und W. Regnet
Z. anorg. allg. Chem. 352 (1967) 1

18. G. Schmid
Chem. Ber. 103 (1970) 528

19. G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz
Angew. Chem. 80 (1968) 282

20. G. Schmid und L. Weber
Z. Naturforsch. 25b (1970) 1083

21. Übersicht: N.N. Greenwood und B.S. Thomas
Comprehensive Inorganic Chemistry
Vo.1, S.916-949 (1973)

22. G. Schmid und L. Weber
Z. Naturforsch. 26b (1971) 994

23. G. Schmid und L. Weber
Chem. Ber. 107 (1974) 547

24. G. Schmid und J. Schulze
Angew. Chem. 89 (1977) 258

25. G. Schmid
Metall-Bor-Verbindungen, ihre Probleme und Aspekte.
Habilitationsschrift, Marburg 1968

26. L. Weber
Dissertation, Marburg 1973

27. H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann
Chem. Ber. 102 (1969) 95

28. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Ergänzungswerk zur 8.Auflage,
Bd.22, Borverbindungen 4

29. H. Nöth und H. Vahrenkamp
Chem. Ber. 99 (1966) 1049

30. H. Nöth und H. Vahrenkamp
J. Organomet. Chem. 12 (1968) 23

31. H. Vahrenkamp
Dissertation, München 1967

32. G. Abeler
Dissertation, München 1966

33. A. Haas und M. Häberlein
J. Fluor. Chem. 7 (1976) 123

34. G.F. Emerson. L. Watts and R. Petitt
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 131

35. H. Meyers
Dissertation, Aachen 1975

36. J. Richter
Diplomarbeit, Marburg 1972

37. R. Lutter
Diplomarbeit, Marburg 1974

38. H. Bock und W. Fuß
Chem. Ber. 104 (1971) 1687

39. W. Fuss
Z. Naturforsch. 29b (1974) 514

40. A.N. Nesmeyanow und I.I. Kritskaya
J. Organomet. Chem. 14 (1968) 387

41. G. Wilke und B. Bogdanovic
Angew. Chem. 73 (1961) 756

42. G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach et.al.
Angew. Chem. Int. Ed. 5 (1966) 151

43. D. Nicholls
Comprehensive Inorganic Chemistry
Vol.3 (1973) S.989/1026

44. P.W. Jolly und G. Wilke
The Organic Chemistry of Nickel
Vol.1, Organonickel Complexes,
Academic Press, New York und London 1974

45. F.R.Harthy
The Chemistry of Platinum and Palladium
Applied Science Publishers LTD, London 1973
Ed.: P.L. Robinson

46. K. Farmeng, M. Kilner, R. Greatrex und N.N. Greenwood
J. Chem. Soc. A (1969) 2339

47. F. Calderazzo, R. Ercoli und G. Natta
Organic Synthesis via Metal Carbonyls.
Vol.1, S.109 ff
Ed.: I. Wender und P. Pino, New York 1968

48. W.F. Edgell, M.T. Yang, B.J. Bulkin, R. Bayer und N. Koizumi
J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 3080

49. D.R. Armstrong und D.T. Clark
Theoret. chim. Acta 24 (1972) 307

50. G. Abeler, H. Bayrhuber und H. Nöth
Chem. Ber. 102 (1969) 2249

51. W. Hubel und E.H. Brage
J. Inorg. Nucl. Chem. 10 (1959) 250

52. R. Pettit und G.F. Emerson
Advan. in Organomet. Chem. 1 (1964) 1

53. H. Watanabe, M. Narisada, T. Nakagawa and M. Kubo
Spectrochimica Acta 16 (1960) 78

54. A. Gutbier und A. Krell
Chem. Ber. 39 (1906) 1292

55. M.St.A. Radzikowski und C. Curran
Molecular Structure and Spectroscopy
Proc. of the intern. symp., Tokio 1962, A 319

56. G.W. Watt, B.B. Hutchinson und D.S. Kleff
J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 2007

57. Yu.Yu. Kharitonov und I.K. Kireeva
Zh. Neorg. Khim. 16(5) (1971) 1388

58. I.R. Durig, R. Layton, D.W. Sink und B.R.Mitchell
Spectrochimica Acta 21 (1965) 1367

59. G.W. Watt, B.B. Hutchinson und D.S. Kleff
J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 2007

60. H. Nöth und B. Wrackmeyer
NMR 14, Grundlagen und Fortschritte,
Springer Verlag 1978

61. J.R. Jennings, J. Pattison, C. Summerford, K. Wade und K.B. Wyatt
Chem. Commun. (1968), 250

62. L. Weber
Diplomarbeit, Marburg 1970

63. E. Wiberg und K. Hertwig
Z. anorg. Ch. 255 (1947) 141

64. D.H. Williams and I. Fleming
Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung
G. Thieme Verlag, Stuttgart 1975

65. J. Chatt, L.A. Duncanson und L.M. Venanci
J. Chem. Soc. (1955) 4461 ; (1956) 2712

66. J. Chatt, L.D. Duncanson, B.L. Shaw und L.M. Venanci
Discuss. Faraday Soc. 56 (1958) 131

67. J.R. Ferraro
Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds
Plenum Press, New York, 1971

68. D.M. Adams
Metal-Ligand and Related Vibrations
Ed.: E. Arnold, London 1967

69. T.P. Onak, H. Landesman, R.E. Williams und J. Shapiro
J. Phys. Chem. 63 (1959) 1533

70. R.B. King
Organometallic Synthesis, Vol.1
Academic Press, 1965. New York und London

71. A. Wurtz,
Ann. Chim. Phys. 30 (1850) 443;
Lieb. Ann. (1850) 317

72. P. Day, A.F. Orchard, A.J. Thomson und R.J.P. Williams
J. Chem. Phys. 42 (1965) 1973

73. S. Okeya, Y. Onuki, Y. Nakamura und S. Kawaguchi
Chem. Let. (1977) 1305

74. M. Hirota, Y. Umezawa, M. Nakamura und S. Fujiwara
J. inorg. nucl. Chem. 33 (1971) 2617

75. D.D. Axtell und J.T.Yoke
Inorg. Chem. 12 (1973) 1265

76. K. Issleib und A. Brack
Z. anorg. allg. Chem. 277 (1954) 259

77. J. Chatt und L.M.Venanzi
J. Chem. Soc. (1957) 4735

78. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie
Ergänzungswerk zur 8.Auflage
Bd.26, Zinn-Organische Verbindungen 1

79. G. Brauer
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Bd.2, Enke: Stuttgart 1962

80. H. Nöth und P. Fritz
Z. anorg. allg. Chem. 322 (1963) 297

81. H. Nöth und G. Abeler
Chem. Ber. 101 (1968) 969

82. E. Uhlig und K. Staiger
Z. anorg. allg. Chem. 336 (1965) 42

83. J. Csaszar
Magy. Kem. Foly. 78 (1972) 59

84. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Ergänzungswerk zur 8.Auflage,
Bd.6, Kobaltorganische Verbindungen

85. L.M. Venanzi
J. Chem. Soc. (1958) 719

86. G. Booth und J. Chatt
J. Chem. Soc. (1965) 3238

87. G. Booth und J. Chatt
J. Chem. Soc. (1966) 634

88. H. Nöth und W. Tinhof
Chem. Ber. 108 (1975) 3109

89. I. Geisler
Dissertation, Marburg 1969

90. I. Geisler und H. Nöth
Chem. Ber. 103 (1970) 2234

91 M.R. Litzow und T.R. Spalding
Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds
Ed.: M.F.A. Lappert, Amsterdam 1973

92. A.J. Carty und R.K. Harris
Chem. Commun. (1967) 234

93. J. Chatt und F.A. Hart
J. Chem. Soc. (1960) 1378

94. H. Behrens und A. Müller
Z. anorg. allg. Chem. 341 (1965) 124

C.A. Tolman, W.C. Seidel und D.H. Gerlach
J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 2669

95. A. Sacco und R. Ugo
J. Chem. Soc. (1964) 3274

96. L. Maier
Helvetica Chimica Acta 51 (1968) 404

97. J. Chatt, F.A. Hart und H.R. Watson
J. Chem. Soc. (1962) 2537

98. G. Wilke, H. Schott und P. Heimbach
Angew. Chem. 79 (1967) 62

99. R. Ugo
Coord. Chem. Rev. 3 (1968) 319

100. Transition Metal Complexes of Phosphorus,
Arsenic and Antimony Ligands
Ed.: C.A. McAuliffe, London 1973

101. M. Martelli, G. Pilloni, G. Zotti und S. Daolio
Inorg. Chim. Acta 11 (1974) 155

102. R.J. De Pasquale
J. Organomet. Chem. 32 (1971) 381

103. P.C. Wailes, R.S.P. Coutts und H. Weigold
Organometallic Chemistry of Titanium, Zirconium, and Hafnium
Academic Press, New York and London 1974

104. R.S.P. Coutts, P.C. Wailes und R.L. Martin
J. Organomet. Chem. 47 (1973) 375

105. L.J. Baye
Synth. React. Inorg. Metal.-Org. Chem. 5 (1975) 95

106. J.G. Dillard und R.W. Kiser
J. Organomet. Chem. 16 (1969) 265

107. C.R. Beunett und D.C. Bradley
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1974) 29

108. D.H. Williams, R.S. Ward und R.G. Cooks
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 966

109. L.J. Bellamy
Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution
Darmstadt, 1955

110. G.E. Coates und C. Parkin
J. Chem. Soc. (1963) 421

111. J. Chatt, F.A. Hart und H.R. Watson
J. Chem. Soc. (1962) 2537

112. W. Levason und C.A. McAuliffe
Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14 (1972) 173

113. J.P. Collmann
Acc. Chem. Research 8 (1975) 342

114. C.W. Tullock und D.D. Coffman
J. Org. Chem. 25 (1960) 2016

115. F. Cariati, R. Mason, G.B. Robertson und R. Ugo
Chem. Commun. (1967) 408

116. C.J. Nyman, C.E. Wymore und G. Wilkinson
Chem. Commun. (1967) 407

117. C.J. Nyman, C.E. Wymore und G. Wilkinson
J. Chem. Soc. A (1968) 561

118. K. Kudo, M. Hidai und Y. Uchida
J. Organomet. Chem. 56 (1973) 413

119. A. Immirzi, A. Musco, G. Carturan und U. Belluco
Inorg. Chim. Acta 12 (1975) L 23

120. J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer und F.G.A. Stone
J. Chem. Soc. Dalton (1977) 1006

121. B.L. Shaw und M.F. Uttley
Chem. Commun. (1974) 918

122. R. Lorenz
Dissertation, Bochum 1972

123. J. Goubeau und D. Hummel
Z. Phys. Chem. Neue Folge 20 (1959) 15

124. A.P. Gray und R.C. Lord
J. Chem. Phys. 26 (1957) 690

125. W.J. Lehmann, C.O. Wilson und I. Shapiro
J. Inorg. Nucl. Chem. 21 (1961) 25

126. S.H. Bauer und J.Y. Beach
J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1394

127. J. Ronayne und D.H. Williams
Ann. Rep. on NMR-Spectroscopy 2 (1969) 83
T.N. Huckerby, ibid. 5A (1972) 22

128. F.A. Cotton, A.D. Liehr und G. Wilkinson
J. Inorg. Nucl. Chem. 1 (1955) 175

129. Transition Metal hydrides
The Hydrogen Series, Vol.1
Ed.: E.L. Muetterties, New York 1971

130. L. Malatesta und S. Cenini
Zerovalent Compounds of Metals
Academic Press, London 1974

131. W. Kuran und A. Musco
Inorg. Chim. Acta 12 (1975) 187

132. Organikum
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
9.Aufl., Berlin 1969

133. P.J. Hayward, D.M. Blake, G. Wilkinson und C.J. Nyman
J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5873

134. E.H. Brooks und F. Glocking
J. Chem. Soc. A (1967) 1030

135. E.W. Abel, J.D. Edwards, W. Gerrard und M.L. Lappert
J. Chem. Soc. (1957) 501

136. J.L. Davidson und D.W.A. Sharp
J. Chem. Soc. Dalton (1972) 107

137. Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie
Ergänzungswerk zur 8.Auflage,
Bd.9, Perfluorhalogeno-Verbindungen der Hauptgruppenelemente 1

138. H. Nöth, G. Schmid und Y. Chung
Proc. of the 8th Intern. Conf. on Coord. Chem.
Vienna 1964, 180

139. M. Green, A. Laguna, J.L. Spencer und F.G.A. Stone
J. Chem. Soc. Dalton (1977) 1010

140. G.S. Kyker und E.P. Schram
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 3672

141. F.A. Cotton und D.L. Hunter
Inorg. Chim. Acta 11 (1974), L 9

142. A. Meller
Organomet. Chem. Rev. 2 (1967) 1

143. L.M. Haines und M.H.B. Stiddard
Adv. Inorg. Radiochem. 12 (1969) 53

144. G. Schmid, W. Petz und H. Nöth
Inorg. Chim. Acta 4 (1970) 423

145. G. Schmid
Chem. in unserer Zeit 8 (1974) 22

146. H.P. Fritz und E.F. Paulus
Z. Naturforsch. 18b (1963) 435

147. Yu.Ya. Kharitonov, I.K. Dymina und T.N. Leonova
Dokl. Acad. Nauk SSSR 173 (1967) 1113.

Lebenslauf

8.Juni 1943	geb. in Wuppertal-Elberfeld als Sohn des Chemikers Dr. Clemens Lutter und seiner Ehefrau Ingeborg, geb. Florath
Apr. 1949 - Apr. 1953	Besuch der kath. Volksschule in Wuppertal-E.
Apr. 1953 - Febr. 1962	Besuch des "Neusprachlichen Gymnasiums Aue" in Wuppertal-E.
23.Febr. 1962	Reifeprüfung
SS 1962 - SS 1963	Studium der Physik an der Philipps-Universität in Marburg
SS 1963	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität in Marburg
Mai 1966	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
24.Sept. 1971	Heirat mit der Juristin Ingeborg Dieler
Juli 1972	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Okt. 1972 - Febr. 1974	Anfertigung der Diplomarbeit
April 1974	Erhalt der Diplom-Urkunde
Aug. 1973 - Mai 1974	Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft der DFG über Herrn Prof. Dr. G. Schmid
Juni 1974 - Dez. 1974	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der DFG über Herrn Prof. Dr. G. Schmid
Jan. 1975 - Juni 1976	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Sonderforschungsbereichs 127 der DFG über Herrn Prof. Dr. G. Schmid
Sept. 1976 - Aug. 1977	Tätigkeit als akademischer Tutor am Fachbereich Chemie der Universität Marburg
Okt. 1977 - Dez. 1978	Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter des Sonderforschungsbereichs 127 der DFG über Herrn Prof. Dr. G. Schmid
Juni 1974 - Juli 1978	Anfertigung der Dissertation unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Berndt, Dehnicke, Dimroth, Försterling, Kamke, Kirmse, Klamberg, Kuhn, Mahr, Musso, Nöth, Pfeil, Reichardt, Reinen, Schäfer, Schmid, Schweig, Seelig, Stork, Walcher.